



UNIVERSITE DE PROVENCE - AIX-MARSEILLE I
année universitaire 2005 - 2006

Analyse par fluorescence X

des éléments traces métalliques

dans un sol cultivé (île de La Réunion)

RAPPORT DE STAGE

de 3^{ème} année

I.U.P. ENVIRONNEMENT, TECHNOLOGIE ET SOCIETE (ENTES)
Spécialité : ENVAREM

réalisé par

Sylvain RIGAUD

Juin - Août 2006

Encadrants : **Isabelle Basile-Doesch (IRD)**

Emmanuel Doelsch (CIRAD)



REMERCIEMENTS

Durant ces quelques mois de stage, il m'a été offert l'opportunité d'apprendre, de découvrir et de participer dans un cadre idéal, et au sein d'une équipe dynamique, à la recherche en Géochimie. C'est par le biais de telles expériences que les jeunes en phase d'apprentissage peuvent s'épanouir autant sur le plan culturel qu'intellectuel.

Dans ce cours paragraphe, j'aimerais remercier tout particulièrement Emmanuel Doelsch et Madame Isabelle Basile-Doelsch pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en m'accueillant au sein de leur équipe. Aussi, j'aimerais leur exprimer toute ma gratitude pour leur dévouement, leurs regards critiques qui m'ont permis de progresser dans mon travail, pour tout le temps qu'ils ont su me consacrer autant pendant les jours de semaines que pendant les week-ends, et tout simplement pour leur sympathie.

Parmi la longue liste des gens qui ont de loin ou de près aidé au bon déroulement de ce stage, je citerai, Géraud Moussard, Samuel Legros et Vincent Famin.

Puis mes amicales salutations vont à tous les ami(e)s que j'ai rencontré durant ce stage et avec qui j'ai partagé de très bons moments en leur compagnie : Magali, Pierre, Crissie, Géraud, Julie, Alexis, Marie, Aline, Jean-guy, Benoît, Raphaëlle, Thomas, Louis, tous les Mauriciens, puis tout ceux que j'ai oublié sur cette page...

INTRODUCTION	4
Contexte de l'étude	4
Les éléments traces métalliques	4
<i>Définition.....</i>	<i>4</i>
<i>Origine dans le milieu naturel</i>	<i>4</i>
Choix des éléments analysés	5
Objectifs de l'étude.....	5
 PARTIE 1 : PRESENTATION DES STRUCTURES D'ACCUEIL.....	7
Le Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) ..	7
L'Institut de Recherche pour le Développement (IRD)	8
 PARTIE 2. MATERIELS ET METHODES.....	9
Site expérimental des Colimaçons.....	9
Procédure d'échantillonnage.....	10
<i>Profils de sol (0-90 cm).....</i>	<i>10</i>
<i>Variabilité spatiale en surface (0-20 cm).....</i>	<i>11</i>
Préparation des échantillons	11
<i>Préparation et conditionnement des sols</i>	<i>11</i>
<i>Préparation des « perles »</i>	<i>12</i>
Analyse par fluorescence X.....	12
<i>Principe de la fluorescence X.....</i>	<i>12</i>
<i>Développement de la fluorescence X : l'application « solsreunion »</i>	<i>13</i>
<i>Les standards de l'application « solsreunion »</i>	<i>13</i>
<i>Calibration</i>	<i>13</i>
<i>Détermination des incertitudes</i>	<i>13</i>
 PARTIE 3. RESULTATS	14
Validation des analyses de sols par Fluorescence X	14
Variabilité spatiale en surface (0-20 cm)	15
Profils de sols (0-90 cm)	18
 PARTIE 4 : DISCUSSION	20
Apport théorique en Cu et Zn sur la parcelle lisier.....	20
Fond pédogéochimique	20
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	23
 LISTE DES FIGURES.....	25
LISTE DES TABLEAUX	25
REFERENCES.....	26
LISTE DES ANNEXES.....	27

INTRODUCTION

Le stage présenté dans ce rapport a été réalisé dans le cadre de la formation de l'IUP « Environnement, Technologies et Société » pour l'obtention du titre d'ingénieur-maître « génie de l'environnement ». Le stage s'est déroulé du 3 juin au 5 septembre 2006 sur l'île de La Réunion.

Contexte de l'étude

La production de déchets qui accompagne la croissance démographique de La Réunion est appelée à augmenter dans des proportions importantes. La valorisation de ces déchets représente un enjeu scientifique, technologique et économique majeur des années à venir. Parmi les différentes possibilités de recyclage des déchets, l'épandage constitue aujourd'hui une solution adaptée à de nombreux déchets tels que les effluents agricoles. Cette technique permet non seulement d'apporter des éléments fertilisants, mais également d'exploiter les fonctions épuratrices des sols et des cultures. Cependant, l'apport massif de déchets et la présence d'éléments traces métalliques (ETM) en fortes quantités dans certains sols et certains déchets soulèvent de nombreux problèmes en raison de leur toxicité potentielle pour le règne animal et végétal.

Si des avancées scientifiques ont été réalisées dans le cadre de l'étude de la spéciation et de la dynamique des ETM dans les sols des régions tempérées, peu de travaux ont abordé l'évaluation et la gestion des risques liés à l'épandage d'effluents en milieu tropical où les conditions climatiques, hydrologiques et pédologiques sont singulières. Il est donc fondamental dans ces milieux de s'intéresser à l'impact de cette pratique de recyclage agricole sur les teneurs en ETM des sols. Ces connaissances constituent une première étape dans l'évaluation de leur spéciation c'est à dire de leurs possibilités de transfert entre les compartiments du sol, entre le sol et les organismes vivants, et entre le sol et la nappe phréatique et permettront dans le futur d'en maîtriser l'impact environnemental.

Cette étude se propose d'évaluer l'impact de l'épandage de lisiers de porcs sur la teneur en ETM d'un sol à l'aide de l'analyse par fluorescence X.

Les éléments traces métalliques

Définition

Les Eléments Traces Métalliques (ETM) appelés aussi « métaux lourds », sont des éléments chimiques ubiquistes présents à la surface de la terre à des concentrations inférieures à 0,1% et ayant une densité supérieure à 5 et un numéro atomique supérieur à 20. Ils correspondent à un groupe de 58 éléments parmi lesquels on peut citer le Cr, le Cu, le Ni et le Zn. La plupart d'entre eux présentent la double propriété d'être à la fois des oligo-éléments, c'est à dire indispensable à la vie, mais aussi des éléments toxiques.

Origine dans le milieu naturel

Les ETM présents dans les sols sont issus de l'héritage des roches mères altérées (fond pédogéochimique naturel) d'une part, et du cumul des apports anthropiques d'autres part.

Le fond pédogéochimique naturel peut présenter une grande hétérogénéité dans sa concentration en ETM selon les formes minérales entrant dans la composition de la roche mère. Dans certains cas où la roche mère présente une composition particulière les teneurs en ETM peuvent être élevées sans avoir à invoquer une pollution d'origine anthropique. Il a été observé à La Réunion où la roche mère est d'origine volcanique, que certains sols présentent des teneurs en Cr (310 ppm de Matière Sèche, MS) et en Ni (211 ppm MS) naturellement supérieures aux normes autorisant l'épandage de boues de station d'épuration (Décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 – valeurs limites de 150 et 50 ppm MS pour Cr et Ni respectivement) (Doelsch et al., 2006).

Les principales sources anthropiques d'ETM répertoriées sont les mines métallifères, les produits agricoles (engrais, pesticides et effluents), les boues de station d'épuration, les composts d'ordures ménagères, les combustions du fuel fossile et les industries métallurgiques et chimiques (Alloway, 1995). L'ensemble des sources énumérées conduisent à des contaminations diffuses induites par apports atmosphériques (notamment à proximité des zones urbanisées et/ou industrialisées) et par des pratiques d'amendement, de fertilisation ou d'utilisation de produits phytosanitaires.

Choix des éléments analysés

Parmi les 58 ETM existants, seuls Cr, Ni, Zn, Cu et Pb ont été choisis pour l'étude. Le choix de ces principaux ETM est d'autant plus intéressant que leur caractère toxique est avéré et qu'ils sont utilisés dans les normes en vigueur (cas du décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 sur les boues de station de station d'épuration), que Cr et Ni présentent des teneurs naturellement élevées dans les sols réunionnais (Doelsch et al., 2004) et que Cu et Zn sont présents en fortes concentrations dans les lisiers de porcs. Dans une étude récente (Bochu, 2006), les teneurs en Cu et Zn mesurées dans des lisiers de porc en phase d'engraissement à La Réunion étaient de 1824 ppm MS pour Cu et de 5083 ppm MS pour Zn. Cu et Zn sont utilisés dans l'alimentation donnée aux porcs d'élevage pour lutter contre la parakérose pour Zn et comme facteur de croissance pour Cu. Ces métaux sont retrouvés à 80-90% dans les urines et les fèces et donc dans le lisier. Dans l'étude de l'impact de l'épandage de ce type d'effluent agricole la prise en compte de ces 2 ETM est donc primordiale.

Dans le but d'avoir des informations sur la composition des sols, 10 éléments chimiques majeurs ont aussi été analysés (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P).

Objectifs de l'étude

Les différents objectifs à atteindre au cours de ce stage étaient de :

- 1) **développer l'application de la Fluorescence X pour l'analyse des ETM du sol.** La méthode de la Fluorescence X dans l'analyse des ETM avait été validée dans le cas des roches mais pas pour les sols. La présence d'une telle méthode d'analyse à La Réunion contribuerait au développement du potentiel d'analyse « local » sur l'île ce qui lui procurerait une plus grande autonomie sur le plan analytique. En effet, les

échantillons sont envoyés en métropole à Montpellier pour les analyses ce qui nécessite un délai et des coûts supplémentaires.

- 2) **valider l'application de la Fluorescence X développé pour l'analyse des ETM du sol.** La validation s'est effectuée en comparant les résultats obtenus pour des mêmes échantillons de sol par la Fluorescence X (selon la méthode développée durant ce stage) et ceux obtenus par ICP-OES au laboratoire d'analyse du CIRAD à Montpellier certifié ISO 9001.
- 3) **appliquer la méthode analytique par Fluorescence X à l'étude de la teneur en ETM d'un sol et de son évolution suite à des épandages répétés de lisiers de porc.** D'un point de vue opérationnel, l'impact de l'épandage a été estimé d'après les comparaisons des teneurs en ETM dans des profils de sol et sur des variabilités spatiales en surface dans 2 types de sols : une parcelle agricole ayant subi des épandages répétés de lisier de porc et une parcelle agricole témoin (sans qu'aucun épandage n'y ait été effectué).

Dans la première partie, la présentation des structures d'accueil sera abordée, puis la deuxième partie sera consacrée aux matériels et méthodes, et ensuite les résultats des analyses effectuées seront présentés et commentés dans la partie 3 puis discuter dans la partie 4.

PARTIE 1 : PRESENTATION DES STRUCTURES D'ACCUEIL

Les travaux réalisés dans le cadre du stage de ma 3^{ème} année d'IUP « Environnement, Technologies et Société », option ENVAREM s'intègrent dans un projet pluriinstitutionnel géré par le CIRAD (Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) intitulé « Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux: quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques (Ile de La Réunion)? » qui s'insère dans le programme national GESSOL (GESTion du SOL) financé par l'ADEME.

Mes travaux sont issus de la collaboration entre 3 organismes : le CIRAD, l'IRD et le LSTUR (Laboratoire des Sciences de la Terre de l'Université de La Réunion). L'implication du LSTUR est strictement technique (mise à disposition des outils analytiques) et sa présentation ne sera pas abordée.

Le Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD)

Créé en 1984, le Centre de coopération International en Recherches Agronomiques pour le Développement est doté d'un statut d'Établissement Public à Caractère Industriel et Commercial (EPIC), sous la tutelle des ministères français chargés de la Recherche et de la Coopération.

La principale mission confiée au CIRAD est d'apporter sa contribution au développement rural des pays tropicaux et subtropicaux. Pour remplir cette mission, il mène des recherches et des expérimentations, des actions de formation, en France et à l'étranger, diffuse l'information scientifique et technique, principalement dans les secteurs agricole, forestier et agroalimentaire...

Au travers de ses réalisations, le CIRAD prend en compte les enjeux environnementaux et la gestion des ressources naturelles, ce qui le conduit également à participer à l'élaboration de politiques publiques d'aide au développement.

Le CIRAD s'est installé à La Réunion dans l'optique de favoriser le développement du département français en offrant un pôle de compétences assez large. Cet objectif rentre plus globalement dans une perspective de coopération régionale au cœur de l'océan Indien. Le CIRAD a investi La Réunion au travers de 4 sites où sont présents 196 agents dont 49 chercheurs et 12 doctorants. Près de 80 stagiaires sont accueillis chaque année dans des laboratoires de pointe (étude du génome, génie génétique, biogéochimie des sols...).

Le CIRAD de La Réunion intervient dans six domaines : la culture de la canne à sucre, les cultures maraîchères et les plantes aromatiques, l'agriculture durable, l'environnement et la forêt, l'élevage, la protection des plantes, et l'agroalimentaire.

L'équipe REGARD (Risque Environnemental, Gestion Agricole, Recyclage des Déchets) est positionnée, dans le dispositif du CIRAD à La Réunion, au sein du PADEF (Pôle Agriculture Durable Environnement et Forêt). L'objectif général de l'équipe REGARD est de proposer des solutions pour recycler les matières organiques et les déchets (effluents d'élevage, bio solides issus du traitement des eaux usées, effluents de l'agro-industrie, déchets verts et ordures ménagères) par des pratiques agricoles à risques agro-environnementaux contrôlés, et utilisant au mieux le pouvoir épurateur du sol et de la plante.

Menés à plusieurs échelles pour permettre une utilisation assez large, les travaux réalisés s'appuient sur des diagnostics établis (1) à l'échelle de l'île, (2) sur des expérimentations au champ permettant d'acquérir des données

fiables et (3) à l'échelle de colonnes de sols reconstitués ou de réacteurs statiques en laboratoire. L'ensemble de ces données permet l'alimentation de modèles de fonctionnement des écosystèmes cultivés, qui sont utilisés pour la simulation de situations et l'évaluation du risque lié à des événements climatiques ou des pratiques agricoles.

Le CIRAD occupe une place prépondérante dans l'étude réalisée durant mon stage. En effet, il est l'organisme porteur du projet GESSOL. Emmanuel Doelsch, chercheur au CIRAD, m'a encadré durant la partie échantillonnage, sur tous les aspects pratiques du projet et sur le traitement des résultats obtenus. Le CIRAD a mis en place le site expérimental où l'échantillonnage a été réalisé et a mis à disposition ses locaux et ses appareils pour la préparation des échantillons de sol et les séparations densimétriques.

L'Institut de Recherche pour le Développement (IRD)

Créé en 1944 et connu sous le nom d'ORSTOM (Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer), l'Institut de Recherche pour le Développement est, depuis 1984, un établissement public français à caractère scientifique et technologique, placé sous la double tutelle des ministères chargés de la Recherche et de la Coopération. L'IRD conduit des programmes scientifiques centrés sur les relations entre l'homme et son environnement dans les pays du Sud, dans l'objectif de contribuer à leur développement. Il remplit les missions fondamentales de Recherche, d'Expertise et Valorisation, de Soutien et Formation et d'Information scientifique.

L'objectif général de l'UR « « Biogéodynamique Supergène et Géomorphologie Tropicale » a pour objectif l'étude des processus d'altération et d'érosion de la lithosphère au niveau de la ceinture tropicale, incluant les transferts et les cycles biogéochimiques des éléments dans les interfaces sol-eau-plante. Des traceurs minéralogiques, isotopiques, magnétiques et biologiques sont identifiés pour comprendre le fonctionnement des systèmes d'altération, et préciser (qualification et quantification) les processus impliqués.

A La Réunion, les résultats sont appliqués au suivi des dispersions d'éléments induites dans le milieu naturel et des investigations sont menées sur les altérations des formations volcaniques.

Mme Isabelle Basile-Doelsch, chercheuse IRD, m'a encadré sur les aspects théoriques et pratiques dans le développement de la partie analytique (FluorescenceX), durant la préparation des échantillons et durant les séparations densimétriques.

PARTIE 2. MATERIELS ET METHODES

Site expérimental des Colimaçons

Le site agricole expérimental géré par le CIRAD se situe aux Colimaçons (55° 18' E - 21° 07' S), dans les hauts de l'Ouest de La Réunion (commune de Saint-Leu), à 780 m d'altitude (Figure 1). Les conditions climatiques sont relativement humides (1280 mm/an) et fraîches (moyenne annuelle : 18,8 °C). Le type de sol présent sur le site est d'après la nomenclature proposé par la FAO dans le « World reference base for soil resource » un Cambisol Andique (Payet, 2005).

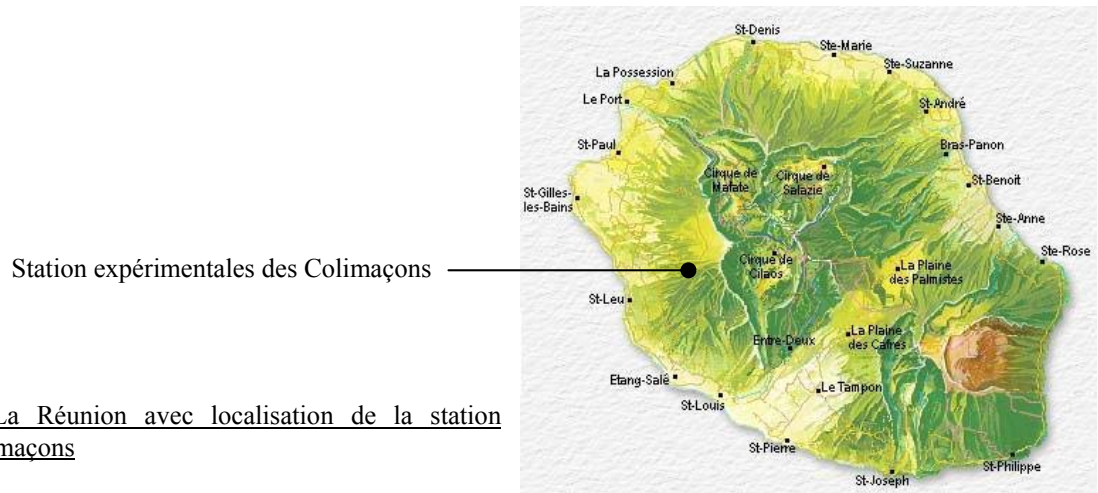


Figure 1 : carte de La Réunion avec localisation de la station expérimentale des Colimaçons

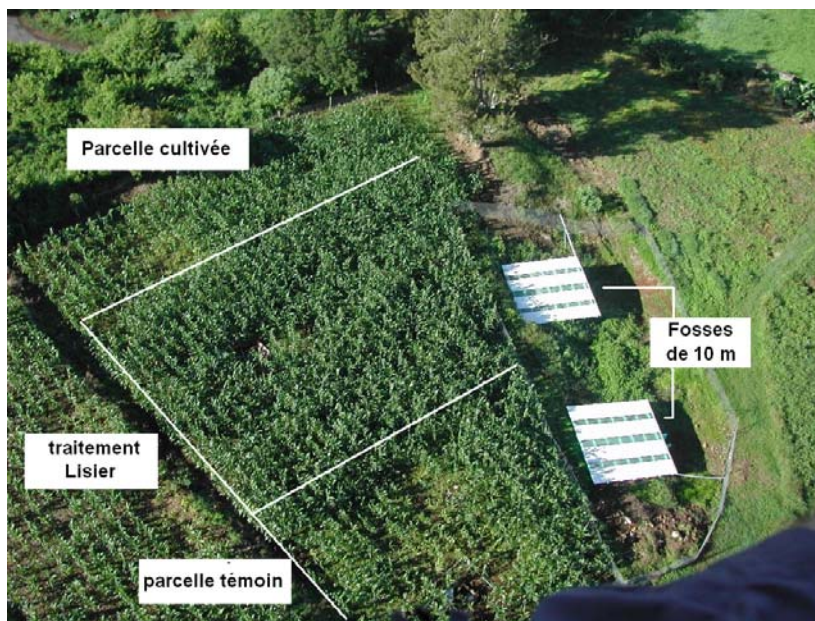


Figure 2 : photographie aérienne montrant les parcelles lisier et témoin

L'historique (de 1967 à nos jours) des essais culturaux réalisés sur la station a été effectué par Sévagamy (2002). Sur l'ensemble de la station de 1967 à 1983 différentes cultures ont été réalisées (cannes à sucre, fourrage, géranium, pommes de terre et légumes) et différents types d'engrais (source potentielle d'ETM) ont été apportés (NPK de 1967 à 1972, N et Ca de 1974 à 1977 et Ca en 1979). De 1983 à 2002, les parcelles sont restées en friche et aucune culture ou apport de fertilisant n'a été effectué.

Depuis 2002, deux parcelles juxtaposées sont dédiées à l'étude de l'impact de l'épandage d'un lisier de porc sur sol tropical (Figure 2). Une parcelle lisier ayant reçu un épandage de lisier de porc chaque année depuis 2003 d'une superficie de 589 m² et une parcelle témoin n'ayant reçu aucun épandage d'une superficie de 537 m². Du maïs puis de l'avoine ont été mis en culture sur ces parcelles depuis 2002 sans apport de fertilisant autre que du lisier de porc pour la parcelle lisier.

Ces apports ont été réalisés au moyen d'un camion citerne et d'une lance à incendie. Une fois l'épandage réalisé, la surface des parcelles (0-20 cm) a été labourée au motoculteur. Les dates et volumes des épandages ainsi que les données disponibles sur le lisier sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: données disponibles sur les épandages du lisier

Date des épandages	19/10/2003	20/11/2004	24/11/2005
Volume lisier épandu (m ³)	4,17	4	4,08
Masse sèche (gMs /100g lisier)	3,27	1,27	5,17
densité lisier (kg/m ³)	1015	1041	1067
Masse lisier épandu (kg)	4232,6	4164,0	4353,4
Masse sèche lisier épandu (kg)	138,40	52,88	225,07
Zn ppm (MS)	592,5*	592,5*	592,5
Cu ppm (MS)	341,5*	341,5*	341,5
Masse Zn épandue (g)	82,0*	31,33*	133,35
Masse Cu épandue (g)	47,27*	18,06*	76,86

*valeur estimées

D'après les concentrations de Cu et de Zn dans le lisier de porc, il est possible de déterminer les masses de Cu et de Zn qui ont été épandues. Cependant, les concentrations pour les années 2003 et 2004 ne sont pas disponibles. En supposant que chaque année, les concentrations en Cu et Zn dans le lisier étaient identiques, les masses de Cu et Zn épandues durant ces 3 années auraient été de 142, 19 g et 246,69 g de Cu et de Zn respectivement.

Procédure d'échantillonnage

Profils de sol (0-90 cm)

Les prélèvements des sols ont été réalisés par Samuel Legros (doctorant au CIRAD) en février 2006. 3 fosses de 60 cm de profondeur ont été réalisées dans chaque parcelle (témoin et lisier). Les tranches de sol choisies pour le prélèvement sont les profondeurs 0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 10-15, 15-20, 20-30 et 40-60 cm. Les tranches de sol ont été prélevées au couteau en inox (figure 3a). Un second prélèvements entre 60 et 90 cm a été effectué plus tard et par Hervé Saint-Macary (directeur de l'unité de recherche RELIER du CIRAD) à l'aide d'une tarière en inox plantée 10 fois dans le fond. Afin de s'affranchir d'une possible hétérogénéité des sols les 3 fractions prélevées dans chaque fosse ont été mélangées. Un total de 22 échantillons de sols ont ainsi été collectés (11 par parcelle).

Variabilité spatiale en surface (0-20 cm)

Les prélèvements de surface ont été effectués durant le mois de juin 2006 sur l'ensemble des deux parcelles. Ils ont été réalisés au centre de chaque carré de 5 m de côté résultant du maillage des parcelles (figure 4). Au centre de chaque carré, trois carottages (distants de 5 cm) ont été effectués au moyen d'une gouge en inox (0 à 20 cm) (figure 3b). Les trois carottes ont été mélangées afin de créer un échantillon moyen représentatif et stockés dans des sachets plastiques. Au total 36 échantillons (21 pour la parcelle lisier et 15 pour la parcelle témoin) ont été collectés.

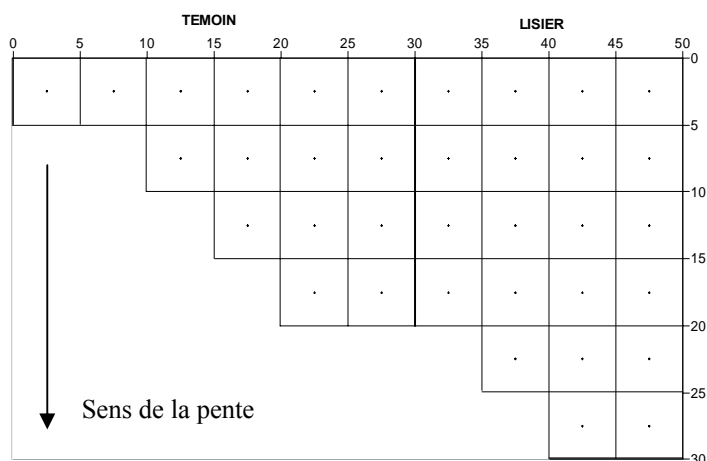


Figure 4 : plan d'échantillonnage des sols pour la variabilité spatiale



Figure 3 : photographies des échantillonnages : a) prélèvement au couteau dans une fosse, b) prélèvement à la gouge en surface

Préparation des échantillons

Préparation et conditionnement des sols

Les échantillons de sol prélevés pour les profils et la variabilité spatiale en surface ont subi le même traitement. A savoir, ils ont été séchés à température ambiante pendant 3 jours dans des assiettes en plastique après avoir cassé à la main les agglomérats compacts de sol et après avoir retiré si besoin les morceaux de végétaux visibles (tiges, feuilles, ...). Ensuite, 6 g ont été prélevés et broyés au broyeur à agate puis placés dans des erlenmeyers à bouchon vissable. Les erlenmeyers ouverts ont été entreposés au LSTUR dans une étuve à 105°C pendant au moins 24h, afin d'éliminer l'eau présente dans les sols.

Durant ces manipulations et entre chaque échantillon, tous les ustensiles utilisés (pilon et mortier, erlenmeyers, spatules en inox) ont été lavés minutieusement au détergent et placés pendant au moins 15 min dans un bain d'acide nitrique (pH<1).

Préparation des « perles »

Une perle est un cylindre de verre de 37 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur (Figure 5). Elles sont obtenues en mélangeant 2,0000 g de sol séché à 105 °C, 10,0000 g d'un mélange de tétraborate de lithium/métaborate de lithium (66% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /34% LiB_2O), 80 mg d'agent non-mouillant (2 mL d'une solution de $[\text{LiBr}]$ à 40 g/L) et 1 g d'agent oxydant (2 mL d'une solution de $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ à 0,5 g/mL) et en portant ce mélange à haute température dans un creuset en alliage Platine/Or (95 %/5 %). La montée en température se déroule en plusieurs étapes : une phase d'oxydation de 3 minutes à 550°C pendant



Figure 5 : illustration de perles

laquelle tous les éléments du sol vont être portés dans leur état d'oxydation maximum et une phase de fusion progressive de trois paliers à 1100, 1150 et 1200°C de 5 minutes chacun. Pendant la fusion, l'agitation du creuset va permettre d'inclure les éléments dans le borate de manière homogène (température de fusion du mélange de borate 875°C). Le mélange est ensuite « coulé » dans un moule et la perle est obtenue après refroidissement. Les perles sont directement analysables par Fluorescence X. Le mode opératoire développé durant le stage présenté ci-dessus est inspiré du Bead Cookbook (Panalytical.B.V., 2004).

L'avantage de ce type de préparation est qu'il permet de s'affranchir des effets de granulométrie et de minéralogie (présent dans le cas des pastilles). Du fait de la dilution des éléments dans la perle, les effets de matrices sont diminués (facteur de dilution des éléments du sol dans les perles est de 6).

Cette préparation a été réalisée au moyen de la perleuse « Minifuse 2 » de Panalytical. Le principe de l'appareil et le mode opératoire développé au cours du stage dans le cas de la préparation de perles à partir de sol sont détaillés en annexe I.

Analyse par fluorescence X

Les analyses ont été réalisées à l'aide du spectromètre à fluorescence X Axios PW4400 de Panalytical. Le paramétrage de l'appareil, la calibration et les analyses ont été effectués à l'aide du logiciel SuperQ.

Principe de la fluorescence X

La méthode analytique de Fluorescence X est une méthode spectrométrique élémentaire, c'est à dire qu'elle permet l'analyse qualitative et quantitative d'un élément, mais ne renseigne pas sur sa spéciation. Son principe est basé sur l'analyse du rayonnement que va émettre un échantillon ayant été excité par des rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, les éléments présents vont entrer dans un état excité et réémettre un rayonnement durant la relaxation (transition de l'état excité à l'état fondamental) sous la forme, entre autres, de rayons X. C'est le phénomène de fluorescence X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. Par analyse du spectre émis et après avoir préalablement étalonné l'appareil, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déduite. La théorie de la fluorescence X est détaillée en annexe II.

Développement de la fluorescence X : l'application « solsreunion »

L'application (base de données où sont paramétrés tous les réglages de l'appareil) « solsreunion » a été spécialement conçue pour cette étude. Elle devait être spécifique au type d'échantillon que nous voulions analyser et aussi précise que possible dans les gammes de concentration des sols réunionnais. C'est le développement de cette application qui a nécessité l'investissement en temps le plus important dans l'étude.

Les standards de l'application « solsreunion »

La calibration a été effectuée au moyen de 10 standards internationaux de sol et 7 standards internationaux de roches et minéraux (la liste est reportée en annexe IV). Ces standards internationaux ont été analysés par différents laboratoires indépendants certifiés et par des méthodes différentes. Les concentrations données pour ces standards correspondent à la moyenne des concentrations de ces nombreuses analyses et l'incertitude sur la concentration est donnée par l'écart-type entre ces résultats.

Les standards internationaux de sol sont particulièrement intéressants car ils présentent une matrice très similaire aux échantillons (effets de matrice minimisés). Les standards internationaux de roches et minéraux ont été choisis car ils nous permettaient d'affiner certaines gammes de concentration non disponibles dans les standards internationaux de sol.

Calibration

La calibration de l'appareil a été réalisée au moyen de ces standards dont les concentrations (C) ont été enregistrées dans l'application « solsreunion ». Les standards ont été analysés et les intensités reçues par le détecteur (I) ont été mise en rapport avec les concentrations sur un graphique $I=f(C)$. A partir du nuage de points obtenu, des droites de régression ont été tracées pour chaque élément. Elle correspondent aux droites d'étalonnage de l'appareil et leurs équations seront utilisées dans le calcul des concentrations des échantillons. Les détails de la calibration ainsi que les principes de régression sont présentés en annexe V.

Détermination des incertitudes

Afin de valider les résultats obtenus, l'incertitude totale (σ_{totale}) de l'analyse a été estimée. Elle comprend les incertitudes sur la préparation des échantillons ($\sigma_{\text{échantillon}}$), sur l'analyse proprement dite (incertitude aléatoire de l'appareil : σ_{appareil}) et sur le comptage de l'intensité (σ_{ECS}) et a été calculé selon l'équation :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sqrt{\sigma_{\text{échantillon}}^2 + \sigma_{\text{appareil}}^2 + \sigma_{\text{ECS}}^2}$$

Tout les résultats de l'étude sont présentés avec une incertitude totale qui a été calculée avec un degré de confiance de 95,5% (+/- 2 écart-type). Le détail du calcul des incertitudes et le « poids » de chacune d'entre elles sur l'incertitude totale est discuté en annexe VII.

PARTIE 3. RESULTATS

La méthode d'analyse de sols par fluorescence X est nouvelle sur cet appareil récemment acquis par le LSTUR. Une étape de validation du protocole qui a été développé dans ce travail était nécessaire pour la crédibilité des résultats. Les concentrations, sauf indications contraires, sont exprimées en % de MS pour les majeurs et en ppm de MS pour les traces. Par convention, les concentrations des majeurs sont exprimées sous leur forme oxydée (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5).

Validation des analyses de sols par Fluorescence X

La validation de la méthode d'analyse par fluorescence X a été effectuée en comparant les résultats obtenus pour les échantillons des profils de sols par fluorescence X et ceux obtenus sur les mêmes échantillons par le laboratoire d'analyse certifié ISO 9001 du CIRAD par ICP-OES (Inducted Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry). Le tableau des résultats des mesures par ICP-OES est présenté dans l'annexe X. Seuls SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO (pour les majeurs) et Cu, Zn, Ni et Cr (pour les traces) ont été analysés par ICP-OES. La validation de la méthode par fluorescence X est basée sur la comparaison des analyses de ces 8 éléments sur les profils de sol pour les parcelles témoin et lisier. L'incertitude sur l'ICP-OES est estimée à 10%.

Seuls quelques profils sont présentés dans cette partie. La totalité des figures et le tableau complet de données sont reportés dans l'annexe X.

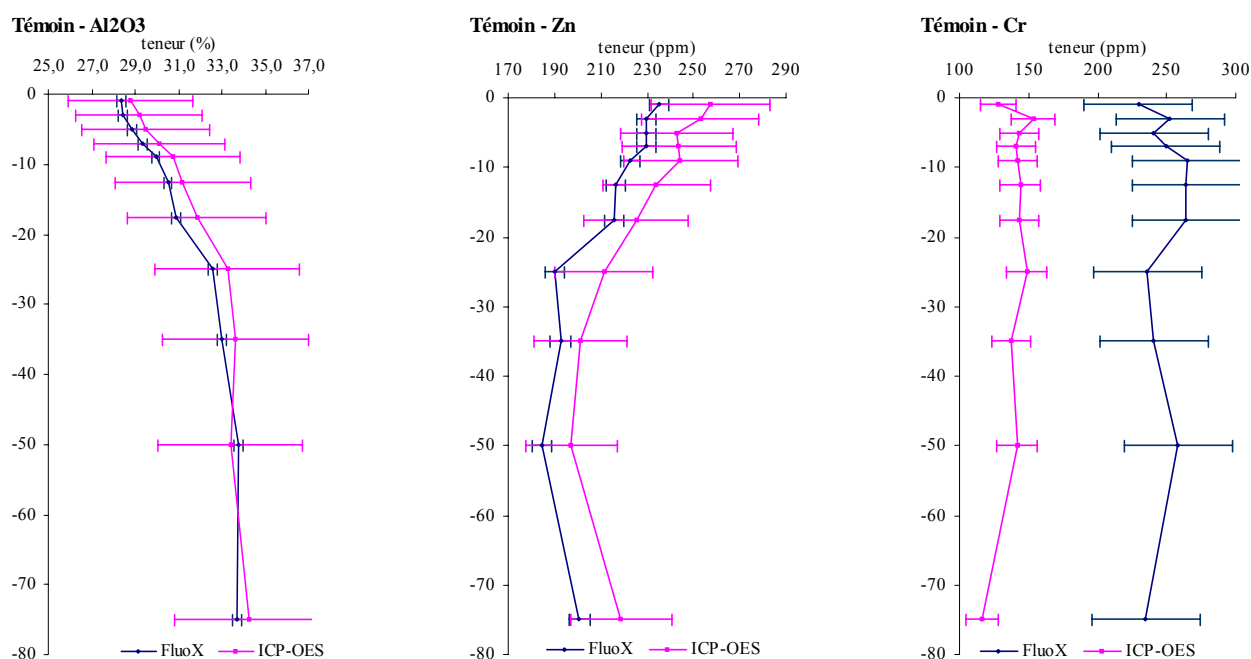


Figure 6 : illustration des quelques profils de sols particuliers (Al_2O_3 , Zn et Cr)

Tout d'abord, concernant les incertitudes, la méthode par fluorescence X semblerait plus précise que la méthode par ICP-OES pour tous les majeurs et pour le Zn. Ceci est dû principalement au fait que les 10% d'incertitude donnés pour l'ICP-OES correspondent à une incertitude moyenne et non spécifique à chaque élément contrairement aux

incertitudes données par la fluorescence X. L'incertitude obtenue sur le Cr par fluorescence X étant relativement élevée (incertitude moyenne d'environ 15,7 %), il est le seul élément pour lequel la précision est meilleure dans le cas de l'ICP-OES. Pour Ni et Cu les incertitudes sont d'un ordre de grandeur comparable pour les 2 techniques.

Concernant les profils, pour la plupart des éléments, les résultats obtenus par les deux méthodes sont très similaires et pour certains éléments tel que Al_2O_3 , Fe_2O_3 et Ni les profils sont pratiquement superposables (exemple avec Al_2O_3 Figure 9). Bien qu'un léger décalage soit enregistré entre les concentrations de SiO_2 , Cu et Zn selon la méthode utilisée, les profils suivent exactement les même tendances et indiquent aux incertitudes près les même résultats (illustration avec Zn, Figure 6).

Les profils de MnO (annexe X) indiquent des valeurs du même ordre de grandeur en surface mais significativement différentes à partir de 15-20 cm pour le profil témoin et entre 10-15 et 40-60 cm pour le profil lisier. Pour MnO, les concentrations enregistrées le long du profil par la fluorescence X restent constantes autour de 0,5%. Il se peut que ce manque de sensibilité provienne de la calibration de la fluorescence X qui a été réalisée pour cet élément dans une gamme de concentration allant jusqu'à 0,3% (annexe VI). Aussi, il se peut qu'une perte de sensibilité soit causée par le fait qu'aucune correction du bruit de fond n'a été apportée pour MnO de même que pour les autres majeurs. Cependant, certains majeurs (MnO, MgO, CaO, K_2O et P_2O_3) sont présents dans des concentrations très faibles (<1%) et si l'on regarde les intensités enregistrées par le détecteur aux angles (longueur d'onde) correspondants, on remarque que pour tous ces éléments, le bruit de fond est relativement important (annexe III).

Pour Cr, bien que les profils semblent suivre les mêmes tendances, les résultats obtenus divergent d'un facteur 2 entre les deux méthodes avec des concentrations comprises entre 200 et 250 ppm par la fluorescence X et entre 110 et 160 ppm par l'ICP-OES (Figure 6). Cela pourrait être due au fait que Cr est présent dans les sols sous la forme de spinelles qui sont des minéraux particulièrement résistants aux dissolutions chimiques acides (dans le protocole d'analyse par ICP ce procédé est utilisé pour mettre les éléments en solution). Si tel est le cas, les concentrations de Cr pourraient être sous estimées dans l'analyse par ICP-OES.

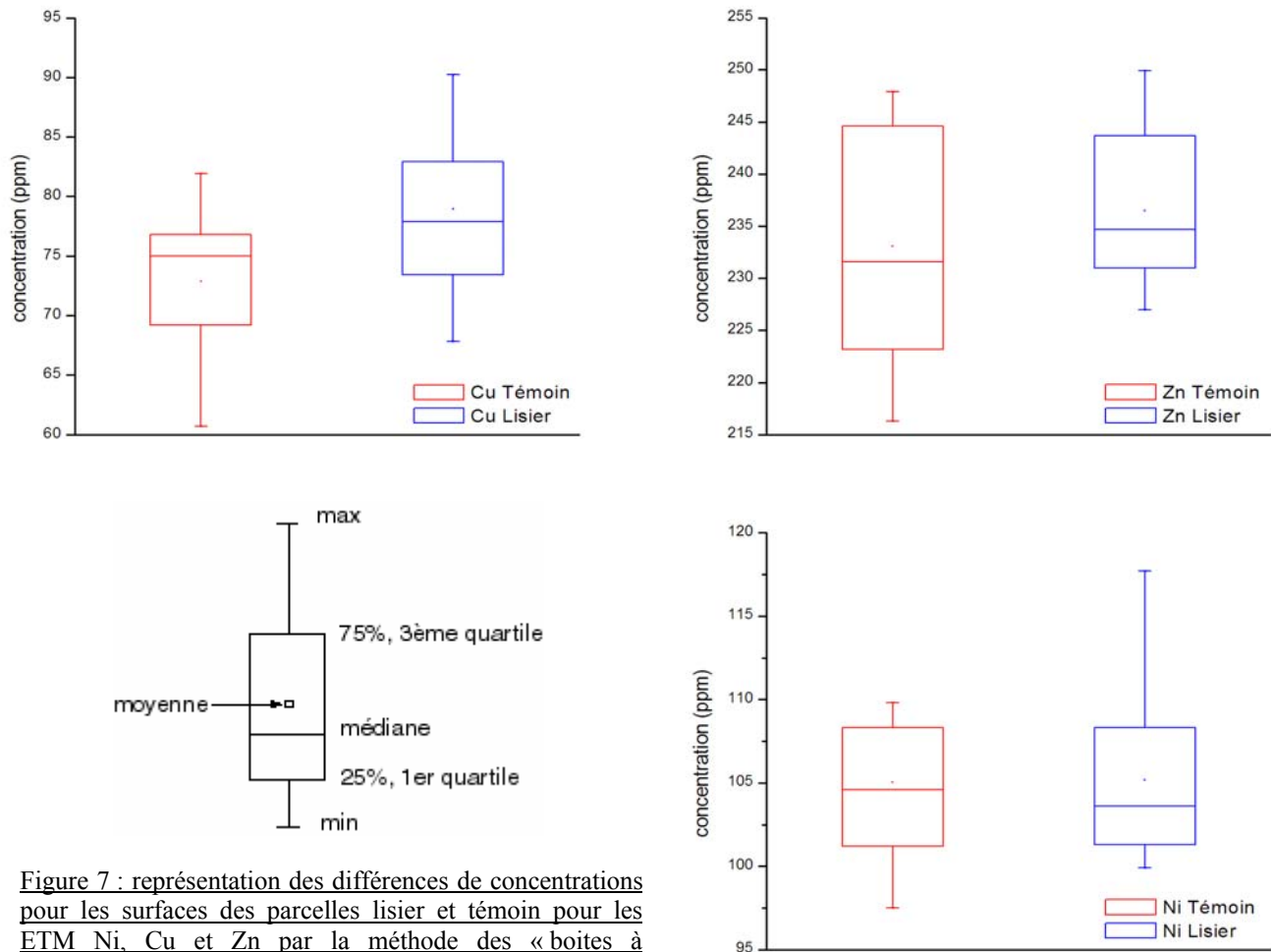
D'après les résultats obtenus, nous pouvons valider la méthode d'analyse des sols par la fluorescence X pour SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu, Zn et Ni. Les résultats obtenus par fluorescence X pour MnO et Cr ne peuvent être considérés dans cette étude.

Pour les autres éléments étudiés par fluorescence X mais pour lesquels nous n'avons pas pu comparer les résultats avec l'ICP-OES (MgO, CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 et P_2O_5 pour les majeurs et Pb pour les traces), les résultats obtenus seront présentés en annexe uniquement pour information mais ne seront pas discutés. A l'avenir, une validation pour chacun d'entre eux est nécessaire pour de futures analyses par fluorescence X.

Variabilité spatiale en surface (0-20 cm)

Seuls Zn, Cu et Ni ont été considérés dans l'étude de la variabilité spatiale. Malgré tout, les résultats pour tous les éléments sont présentés dans l'annexe IX. Afin d'illustrer les variations de la concentration des ETM en surface, les résultats ont été présentés en utilisant la méthode des « boîtes à moustaches » (Figure 7) ainsi qu'une méthode spatiale

de superposition des isolignes de concentrations avec un dégradé de couleur associé sur une représentation des parcelles en vue de dessus (Figure 8). La technique des boîtes à moustache permet de visualiser les différentes caractéristiques d'une populations (moyenne, médiane, minimum, maximum... tandis que la seconde méthode permet de mettre en évidence la répartition des concentrations dans l'espace.



Pour Ni, mis à part les extrêmes, il est clair que les concentrations pour la parcelle lisier et pour la parcelle témoin ne se distinguent aucunement. Les moyennes obtenues pour chaque parcelle sont identiques (105 ppm) et les premiers et troisièmes quartile coïncident presque parfaitement (101 et 108 ppm pour la parcelle lisier et 103 et 108,0 ppm pour la parcelle témoin).

Pour Zn, bien que les concentrations de surface de la parcelle lisier soient contenues dans l'étendue des concentrations de la parcelle témoin, une légère tendance se distingue. L'écart entre les moyennes des concentrations est de 4 ppm (237 ppm pour la parcelle lisier et 233 ppm pour la parcelle témoin) et la majorité des concentrations de Zn (entre le 1^{er} et le 3^{ème} quartile) sont supérieures à la médiane obtenue pour la parcelle témoin.

Pour Cu, bien que les populations de concentrations se chevauchent, les concentrations de surface pour la parcelle lisier se démarquent assez nettement de celles de la parcelle témoin. L'écart entre les moyennes des concentrations est de 6 ppm (79 ppm pour la parcelle lisier et 73 ppm pour la parcelle témoin).

La répartition spatiale des variations en concentration des 3 ETM considérés sur l'ensemble des 2 parcelles peuvent être visualisées dans la Figure 8.

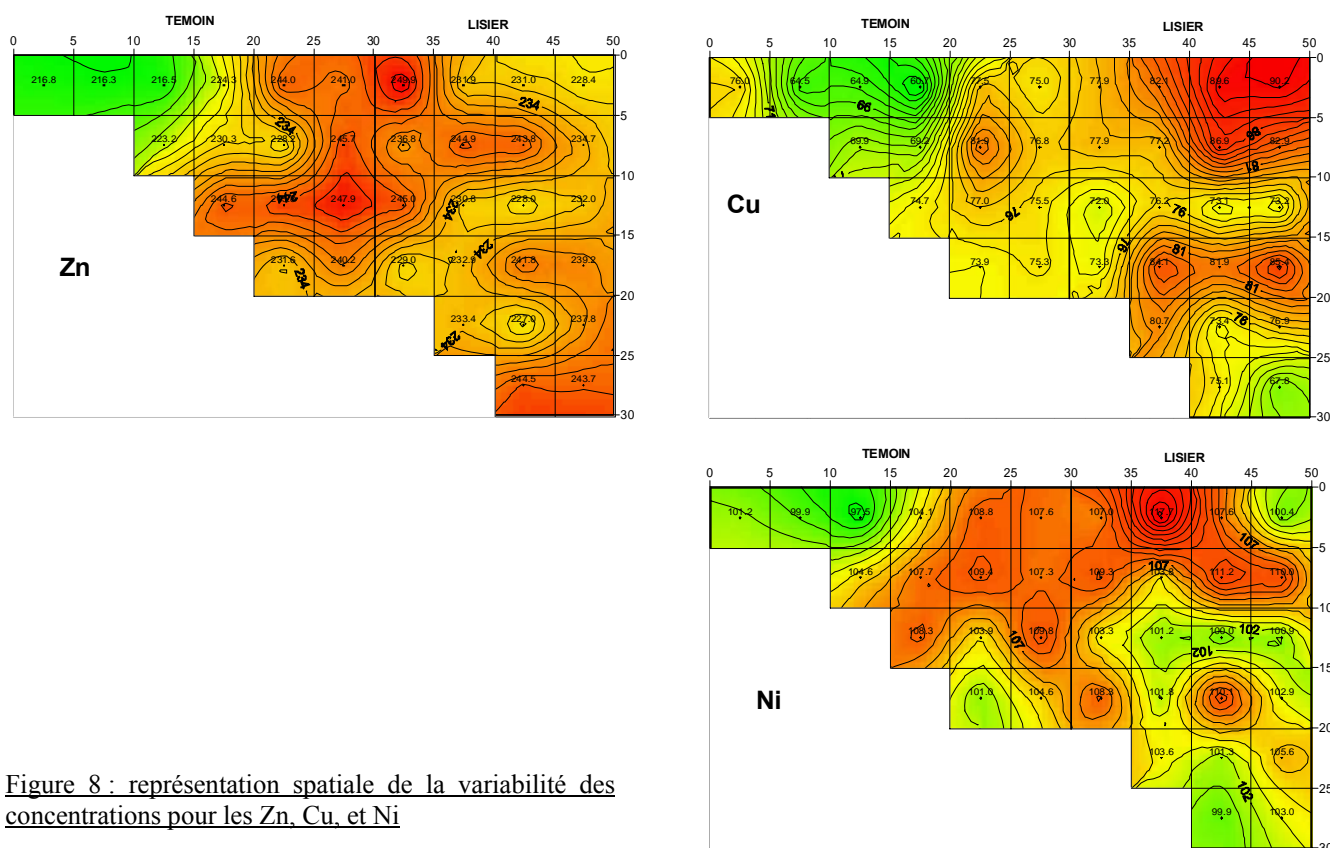


Figure 8 : représentation spatiale de la variabilité des concentrations pour les Zn, Cu, et Ni

Pour chacun des éléments, trois commentaires différents peuvent être fait. Tout d'abord, pour Ni, aucune tendance claire ne ressort entre les parcelles lisier et témoin et sur l'ensemble des 2 parcelles les concentrations en ETM sont très variables (Figure 8). Les concentrations fortes et faibles se trouvent aussi bien sur la parcelle témoin que sur la parcelle lisier. Pour Cu, une différenciation des concentrations de surface entre les 2 parcelles est perceptible. En effet, l'essentiel des maximums de concentrations se retrouvent sur la parcelle lisier et l'essentiel des minimum de concentration sont localisés sur la parcelle témoin. Pour Zn, une tendance semble se démarquer en les 2 parcelles avec les concentrations minimums localisées sur la parcelle témoin mais avec des fortes concentrations réparties aussi bien sur la parcelle lisier que sur la parcelle témoin.

Afin de déterminer si les populations de concentrations sont significativement différentes entre les 2 parcelles, un traitement statistique basique a été réalisé avec le logiciel Minitab. Les concentrations moyennes pour chaque parcelle ont été comparées au moyen d'un test-t pour 2 échantillons pour un degré de confiance de 95% ($\alpha=0,05$). Les résultats indiquent que la moyenne des concentrations de Cu pour la parcelle lisier est significativement supérieure à celle obtenue pour la parcelle témoin ($P=0,005$). Les concentrations moyennes pour Zn et Ni ne sont pas significativement différentes pour les 2 parcelles ($P=0,281$ et $P=0,925$ pour Zn et Ni respectivement).

Profils de sols (0-90 cm)

Le tableau complet des résultats et les figures des profils pour l'ensemble des éléments sont présentés en annexe VIII. Afin de mettre en évidence les possibles variations des profils de concentration entre la parcelle lisier et la parcelle témoin pour Zn, Cu et Ni (Figure 9), les profils de sols obtenus pour les deux parcelles ont été représentés sur le même graphique. Les profondeurs représentées sur les profils correspondent aux profondeurs moyennes de chaque tranche de sol (par exemple, la profondeur de 25 cm sur le graphique correspond à la tranche de sol 20-30 cm). Toutes les incertitudes sont représentées dans un intervalle de confiance de 95,5% (+/- 2 écart-type) et sont reportées sur les graphique à l'aide de barres d'erreur.

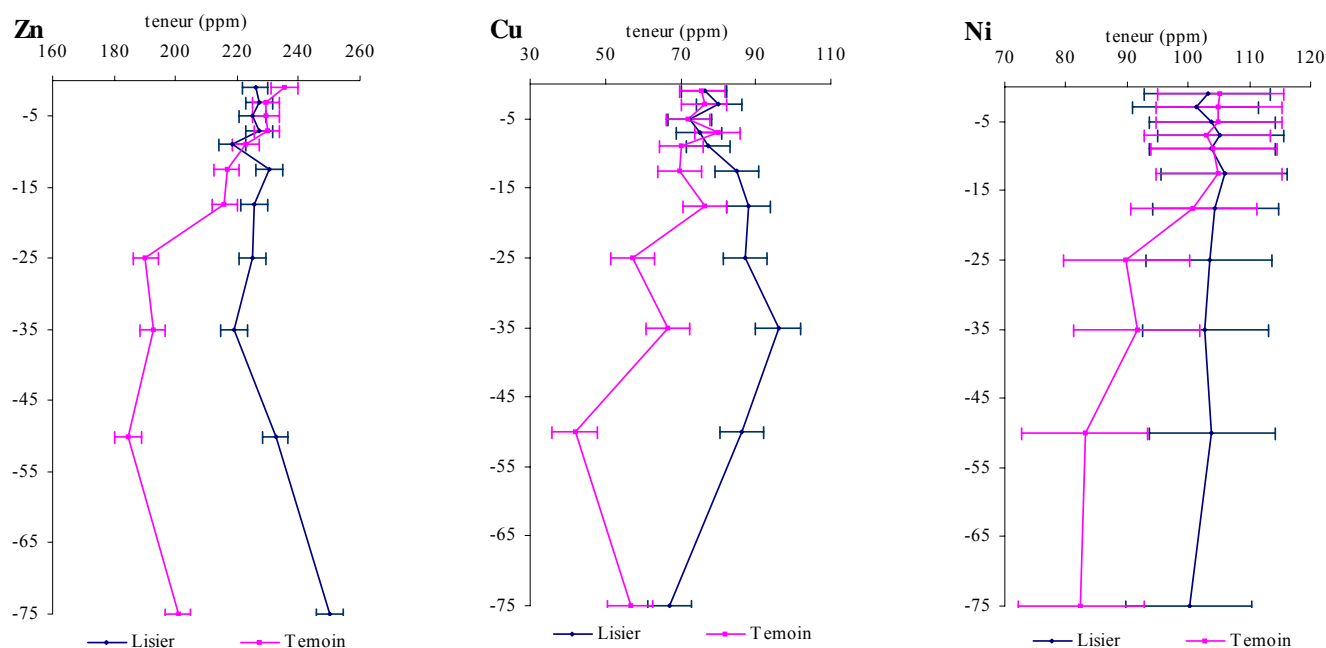


Figure 9 : profils de concentration pour les parcelles lisier et témoin pour Zn, Cu Ni

Naturellement (sans apport de lisier), il semblerait que les ETM soient présents en plus forte quantité dans les horizons de surface (Figure 9 et annexe VIII). Excepté pour la profondeur 60-90 cm, les concentrations des profils témoin ont généralement tendance à décroître avec la profondeur. En effet, entre la surface (0-2 cm) et 50 cm de profondeur (40-60 cm), les concentrations diminuent significativement de 235 à 185 ppm pour Zn, de 76 à 42 ppm pour Cu et de 105 à 83 ppm pour Ni. Cette diminution est maximale dans les 25 premiers cm du profil.

Les profils lisier n'ont pas de tendance propres. Les concentrations du Zn augmentent légèrement avec la profondeur (de 226 à 250 ppm). Les concentrations du Cu augmentent régulièrement de la surface (76 ppm) jusqu'à 35 cm de profondeur où elles présentent un maximum de 96 ppm puis diminuent nettement à des profondeurs supérieures. Les concentrations de Ni restent constantes autour de 103 ppm.

Si nous comparons les profils pour les 2 parcelles nous remarquons que mises à part les concentrations en Zn pour la profondeur 0-2 cm pour les 2 parcelles (concentration significativement supérieure pour la parcelle témoin), les profils entre lisier et témoin sont superposables de la surface à 8-10 cm pour Zn et Cu et jusqu'à 10-15 cm pour Ni. A des profondeurs supérieures, les profils de la parcelle lisier pour ces 3 ETM présentent des concentrations supérieures

aux profils de la parcelle témoin. Pour ces profondeurs, la différence moyenne de concentration s'élève à environ 30 ppm pour Zn, à environ 23 ppm pour Cu et à environ 13 ppm pour Ni. Notons que ces différences de concentrations (supérieures à l'incertitude analytique) sont significatives pour Cu et Zn.

Pour les majeurs (annexe VIII), SiO_2 et Al_2O_3 présentent des concentrations en surface identiques pour les 2 parcelles (jusqu'à 6-8 cm pour SiO_2 et pour la tranche de sol 0-2 cm Al_2O_3). A des profondeurs supérieures, les profils de concentration divergent avec des concentrations supérieures dans la parcelle lisier pour SiO_2 et des concentrations supérieures dans la parcelle témoin pour Al_2O_3 . Malgré ces différences, les profils présentent globalement les mêmes tendances en fonction de la profondeur. Les concentrations de Fe_2O_3 dans les deux parcelles ne présentent pas de variations significatives (excepté pour la profondeur 60-90 de Fe_2O_3).

Résumé

La méthode d'analyse par fluorescence X a été validée pour SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu, Zn et Ni. par comparaison des résultats obtenus pour les mêmes échantillons par ICP-OES et par fluorescence X. L'étude de la variabilité des concentrations de Zn, Cu et Ni en surface révèle que seules les concentrations de Cu présentent des différences significatives entre la parcelle témoin et la parcelle lisier. Les profils de sol montrent qu'en profondeur les concentrations de Zn, Cu, SiO_2 et Al_2O_3 présentent des différences supérieures aux incertitudes analytiques selon la parcelle considérée.

PARTIE 4 : DISCUSSION

D'après Bochu (2006), Ni est présent en très faible quantité dans le lisier de porc en comparaison à Zn et Cu (Ni=25 ppm contre Zn=5083 ppm et Cu=1824 ppm). Il est donc supposé que l'épandage de lisier de porc ne saurait impacter sensiblement les teneurs en Ni d'un sol.

Apport théorique en Cu et Zn sur la parcelle lisier

D'après les masses de Cu et Zn épandues (tableau 1), il est possible d'estimer les différences de concentrations attendues entre les deux parcelles. Connaissant la superficie de la parcelle lisier (589 m²), la profondeur du prélèvement (20 cm), et la densité du sol (0,9 kg/m³), une masse de 106,02 t de sol diluerait les ETM introduits (en supposant que les ETM restent dans les 20 premiers cm du sol). Ainsi, d'après les masses de Cu et Zn apportées, la parcelle lisier verrait ses concentrations en Cu et Zn augmenter de 1,34 ppm et de 2,33 ppm respectivement. Etant données les incertitudes totales moyenne de Cu et de Zn (+/- 6 ppm et +/- 4 ppm respectivement) ces différences de concentrations entre les 2 parcelles ne devraient pas être décelées.

Cependant, dans le cas des profils des augmentations de concentrations supérieures aux incertitudes analytiques pour les parcelles lisier ont été observées en profondeur pour Zn et Cu (augmentation moyenne de 30 ppm et 23 ppm respectivement). Puis dans le cas de la variabilité spatiale des concentrations en surface, une variation de concentration significative de 6 ppm entre les deux parcelles pour Cu a été détectée.

Ces observations doivent être considérées avec précaution pour trois principales raisons. Tout d'abord il est clair que les augmentations de concentrations estimées théoriquement pour Cu et Zn peuvent être faussées du fait des incertitudes présentes dans le calcul (absence de données pour les concentrations de Cu et Zn dans les deux premiers lisiers épandus). Aussi, étant donné le faible nombre de prélèvements pour les profils (3 fosses), il existe un risque que les résultats soient impactés par une hétérogénéité spatiale des concentrations pouvant être liée notamment à un épandage de lisier non homogène sur la parcelle lisier (se traduisant par des zones de plus et moins fortes concentrations en Cu et Zn). Enfin, il est aussi possible qu'au départ de l'étude, les concentrations en ETM ne soient pas homogènes sur l'ensemble des deux parcelles. Pour cette dernière raison, il serait rigoureux d'appuyer les résultats obtenus lors de la comparaison des parcelles lisier et témoin (comparaison spatiale) avec la comparaison des teneurs en ETM sur le site avant et après épandage (comparaison temporelle). Cette prise en compte passe par l'établissement du fond pédogéochimique pour le site expérimental.

Fond pédogéochimique

Le fond pédogéochimique et sa variabilité traduisent la composition chimique du sol (issue de la pédogenèse mais aussi des possibles apports chimiques d'origine anthropique) et ses variations pouvant être rencontrées avant le début de l'étude. Sa prise en compte permet de vérifier si les variations de concentrations enregistrées en surface et en

profondeur entre les deux parcelles peuvent être attribuées à l'épandage de lisier ou tout simplement à des variations des concentrations chimiques initiales des sols.

Le fond pédogéochimique a été établi à partir des analyses des sols des colimaçons effectuées par Sevagamy (2002). Durant cette étude, 24 sites d'échantillonnage répartis sur la totalité de la station ont été sélectionnés. Pour chaque site, des tranches de sols à des profondeurs de 0-20, 40-60 et 80-100 cm ont été prélevées à l'aide d'une tarière. Ces sols ont été analysés par ICP-OES au laboratoire du CIRAD. Les concentrations des majeurs SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et des traces Cu, Ni et Zn ont été déterminées.

Afin de visualiser la position des profils témoin et lisier en fonction du fond pédogéochimique, ce dernier a été superposé aux précédents profils (Figure 10). Sa concentration correspond à la moyenne des concentrations obtenus sur les 24 prélèvements et sa variabilité est représentée par des barres d'erreurs correspondant à l'étendue des résultats (minimum et maximum). L'ensemble des résultats sont présentés en annexe XI.

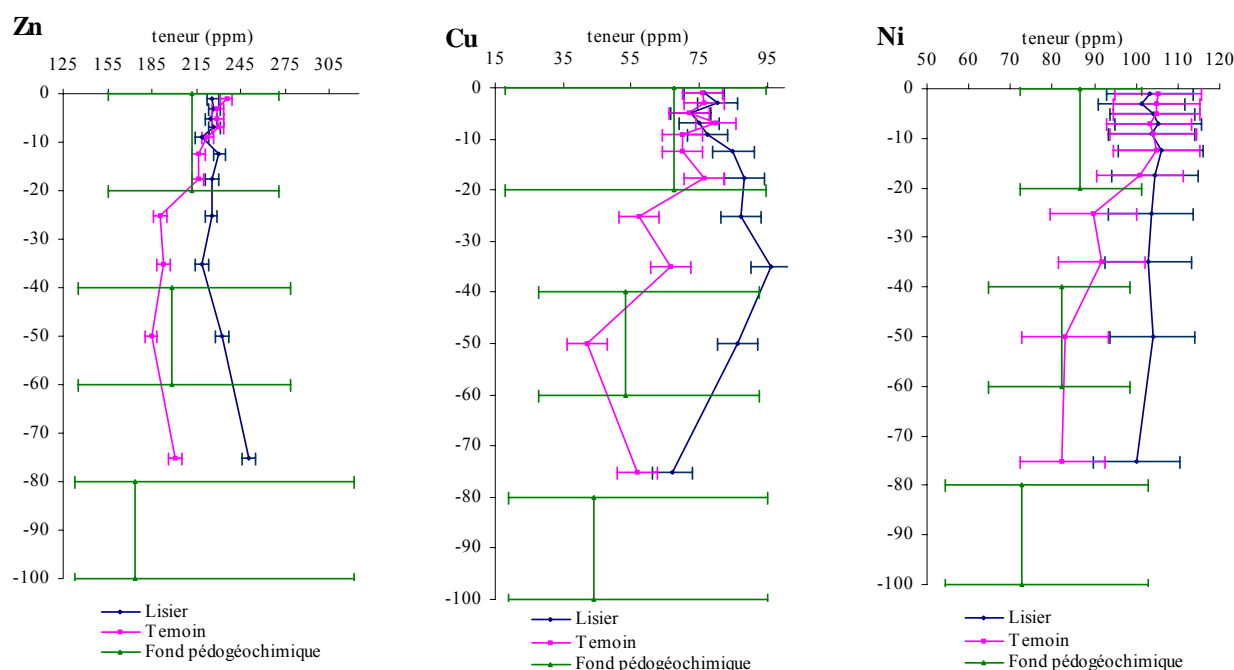


Figure 10 : superposition du fond pédogéochimique aux profils de sol pour Zn, Cu et Ni

Tout d'abord, il est important de noter que sur l'ensemble de la station, et pour tous les éléments, la variabilité du fond pédogéochimique est relativement élevée. Par exemple, pour la profondeur 80-100 cm, la concentration moyenne de Cu est de 44 ppm avec une étendue de 26 ppm (minimum de 19 ppm et un maximum de 45 ppm) ce qui correspond à coefficient de variation de 59% (tableau de résultats, annexe XI). Cela signifie que sur l'ensemble du site il est possible de rencontrer des variations des concentrations considérables.

En comparant la disposition des profils témoin et lisier en fonction du fond pédogéochimique, il apparaît clairement que pour les majeurs (annexe XI), Zn et Cu, que les profils sont inclus dans les variabilités du fond pédogéochimique (ils

sont inclus dans les barres d'erreur du fond pédogéochimique). Pour Ni, les concentrations déterminées pour la partie superficielle des profils témoin et lisier (de 0 à 15 cm) sont significativement supérieures au fond pédogéochimique. Pour des profondeurs supérieures, les profils de Ni sont inclus dans la variabilité du fond pédogéochimique (le profil témoin y correspond parfaitement et bien que le profil lisier présente un léger décalage, il y correspond aux incertitudes près). La variabilité spatiale des concentrations de Ni en surface (Figure 7 et 8) confirme cette tendance avec des concentrations en surface (0-20) comprises entre 98 et 118 ppm et avec une moyenne de 105 ppm contre une concentration moyenne du fond pédogéochimique de 82 ppm en surface (0-20 cm). Cette curiosité ne peut être attribuée à l'épandage de lisier car le lisier contient pratiquement pas de Ni et ensuite car le profil témoin présente lui aussi des concentrations en Ni supérieures au fond pédogéochimique. Cet écart n'a pas été encore à ce jour expliqué, mais étant donnée la similarité des résultats obtenus pour les échantillons prélevés pour les profils et ceux prélevés pour l'étude de la variabilité spatiale, ce décalage pourrait être attribué au fond pédogéochimique.

Ainsi, la prise en compte du fond pédogéochimique nous permet d'affirmer que les variations de concentrations enregistrées en profondeur pour Cu et Zn dans le cas des profils de sol peuvent être attribuées aux variabilités de la composition chimique des sols et qu'elles ne résultent pas de l'impact de l'épandage. Cependant en surface (jusqu'à une profondeur de 8-10 cm), bien que les profils n'indiquent pas de différences significatives pour Zn et Cu et que les variations des profils pourraient être attribuées au fond pédogéochimique, l'étude de la variabilité spatiale basée sur un grand nombre de prélèvements, indique une augmentation significative de 6 ppm des concentrations observées pour Cu dans la parcelle lisier. Cette différence ne peut s'expliquer que par un apport extérieur en Cu. Ainsi, il a été donc avancé que la variation de concentration de Cu en surface observé dans le cas de la variabilité spatiale est bien due aux épandages successifs de lisiers de porc. Ceci illustre la faiblesse de la méthode des profils pour cette étude en comparaison à celle de la variabilité spatiale.

D'après l'ordre de grandeur des apports théoriques calculés pour Cu et Zn à travers les épandages de lisier réalisées, Zn devrait présenter une augmentation de concentration supérieure que celle observée dans le cas de Cu. Cependant, il a été observé qu'en surface, les concentrations en Zn ne présente pas de différences significatives entre les deux parcelles (bien qu'une légère tendance ait été remarquée). Ceci peut être expliqué par les propriétés physico-chimiques de ces ETM. En effet, il est reconnu dans la littérature (Alloway, 1995) que Cu est essentiellement présent dans les sols sous la forme complexée et/ou comme ion adsorbé à la matière organique. Etant donnée que la plupart de la matière organique est contenue dans les horizons superficiels du sol, Cu est présent surtout retenu en surface. Zn est présent dans les sols essentiellement sous forme ionique (Zn^{2+}) où inclus dans des complexes organométalliques dans la solution du sol. Zn présente donc des vitesses de migration supérieures à celles de Cu. Ainsi, le fait que seul Cu présente une concentration supérieure dans la parcelle lisier s'expliquerai par le fait que Zn ait migré plus rapidement que Cu dans la colonne de sol.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude menée dans le cadre de ce stage avait pour but de développer la méthode d'analyse par fluorescence X dans le cas de l'analyse de sol, de la valider et de l'appliquer à l'étude de l'impact de l'épandage de lisiers de porc sur la teneur en ETM du sol.

Après avoir développée l'application « solsreunion » spécifique pour les analyses des sols réunionnais, l'analyse par fluorescence X a été validée pour SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu, Zn et Ni par comparaison avec les résultats obtenus sur les mêmes échantillon de sol par ICP-OES. Le développement de cette méthode est un succès pour l'analyse de ces éléments dans les sols. Mais des améliorations peuvent être réalisées afin d'avoir à disposition à La Réunion un outil analytique précis et complet. D'un point de vue purement analytique, un gain en précision pourrait être facilement obtenu en corrigeant les bruits de fond pour tous les majeurs présents en faibles concentrations (par exemple : MnO , MgO , CaO , K_2O et P_2O_5). Ensuite, cette méthode pourrait être élargie à un plus grand nombre d'éléments (et notamment les majeurs cités précédemment et les traces Co, Cr, Pb, Sr, Zr,) en analysant plusieurs standards de sols certifiés en vérifiant la validité des résultats.

L'impact de l'épandage de lisiers de porc a ensuite été étudié pour Cu, Zn et Ni en comparant les profils de concentrations (de 0 à 90 cm) obtenus dans une parcelle ayant subi trois épandages successifs de lisiers de porc (parcelle lisier) et dans une parcelle n'en ayant reçu aucun (parcelle témoin). Une étude de la variabilité spatiale des concentrations de ces éléments en surface (0-20 cm) sur un grand nombre d'échantillon a été aussi menée en parallèle. En s'appuyant sur les concentrations initiales de ces éléments et en considérant leurs variabilités sur la totalité du site expérimental, représentées par le fond pédogéochimique, il ressort que l'apport de lisier n'est significativement perceptible qu'en surface pour Cu. Bien que l'épandage de lisier aurait dû entraîner un plus grand apport en Zn, seule une légère tendance non significative a été observée pour cette trace. Cela pourrait s'expliquer par le fait que Zn migre plus rapidement que Cu dans la colonne de sol du fait de ses propriétés physico-chimiques. Les profils se sont montrés inadaptés pour la confirmation de cette hypothèse car les très faibles différences de concentrations ne peuvent être décelée que sur un nombre d'échantillon suffisamment grand. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle Zn migre plus rapidement que Cu pourrait être vérifiée par la réalisation d'un échantillonnage du sol à différentes profondeurs selon un maillage dense. Si tel était le cas, des concentrations de Zn significativement plus élevées se retrouveraient en profondeur dans la parcelle lisier.

Cette étude constitue une première étape dans la détermination des risques environnementaux liés aux recyclages des effluents agricoles tel que l'épandage de lisiers de porcs en milieu tropical. Nous avons vu que de telles pratiques se traduisent par l'apport de Cu en surface et il est probable qu'elles entraînent aussi une augmentation de la teneur en Zn plus en profondeur dans les sols (principaux ETM présents dans les lisiers de porcs). En raison de leur toxicité potentielle, la présence d'ETM en fortes quantités dans les sols constitue un risque pour l'environnement et pour la sécurité alimentaire humaine. Afin de maîtriser l'impact environnemental de la pratique du recyclage agricole il est

donc essentiel d'évaluer les possibilités de transferts des ETM entre les différents compartiments du sol, entre le sol et les organismes vivants, et entre le sol et la nappe phréatique. Cette évaluation passe par la prise en compte de la notion de spéciation des ETM, c'est à dire par la prise en compte des différentes formes chimiques sous lesquels ils se trouvent. Ensuite, selon la localisation des différentes formes chimiques et selon leurs propriétés physico-chimiques, il sera possible de déterminer la mobilité d'un élément et donc sa biodisponibilité.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : carte de La Réunion avec localisation de la station expérimentale des Colimaçons

Figure 2 : photographie aérienne montrant les parcelles lisier et témoin

Figure 3 : photographies des échantillonnages : a) prélèvement au couteau dans une fosse, b) prélèvement à la gouge en surface

Figure 4 : plan d'échantillonnage des sols pour la variabilité spatiale

Figure 5 : illustration de perles

Figure 6 : illustration des quelques profils de sols particuliers (Al_2O_3 , Zn et, Cr)

Figure 7 : représentation des différences de concentrations pour les surfaces des parcelles lisier et témoin pour les ETM Ni, Cu et Zn par la méthode des « boîtes à moustaches »

Figure 8 : représentation spatiale de la variabilité des concentrations pour les Zn, Cu, et Ni

Figure 9 : profils de concentration pour les parcelles lisier et témoin pour Zn, Cu Ni

Figure 10 : superposition du fond pédogéochimique aux profils de sol pour Zn, Cu et Ni

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : données disponibles sur les épandages du lisier

RÉFÉRENCES

- Alloway, B. J., Ed., Ed. (1995). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. Glasgow, UK.
- Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Borschneck, D., Bottero, J.Y., Moustier, S., Masin, F. Colin, F. (2006). Mineral control of carbon in a volcanic soil horizon.
- Bochu, V. (2006). Impacts de l'épandage d'un lisier de porc sur un Nitisol de l'île de la Réunion.
- Doelsch, E. (2003). Eléments traces métalliques - Etat des lieux et des connaissances pour l'île de La Réunion (roches, sols, végétaux et déchets), CIRAD: 74 p.
- Doelsch, E. (2004). Eléments traces métalliques - Inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets et végétaux), CIRAD-MVAD: 125 p.
- Doelsch, E., Deroche, B., Van de Kerchove, V. (2006). "Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Réunion, Indian Ocean)." Chemosphere.
- Doelsch, E., Van de Kerchove, V., Saint-Macary, H. (2005). "Heavy metals content in soils of Réunion (Indian Ocean)." Geoderma.
- PANalytical.B.V. (2002). Minifuse 2 bead machine - Instruction Manual.
- PANalytical.B.V. (2004). The Bead Cookbook for Perl'X and Minifuse.
- Payet, N. (2005). Impact des apports de lisier sur un sol cultivé de La Réunion : Étude expérimentale et modélisation des flux d'eau et de nitrate dans la zone non saturée, Université de La Réunion.
- Sevagamy, V. (2002). Caractérisation et aménagement de parcelles destinées à l'évaluation du risque environnemental des pratiques agricoles. CFSIGE: 106 p.

LISTE DES ANNEXES

Annexe I : La perleuse « Minifuse 2 »

Annexe II : Théorie de la fluorescence X

Annexe III : Angles de détection et canaux de comptage

Annexe IV : liste des standards de l'application « solsreunion »

Annexe V : La régression

Annexe VI : Droites d'étalonnage

Annexe VII : Détermination des incertitudes

Annexe VIII : Résultats de l'étude des profils de sol

Annexe IX : Tableaux de résultats de l'étude de la variabilité spatiale en surface

Annexe X : Validation de la fluorescence X par ICP-OES

Annexe XI : Fond pédogéochimique du site expérimental

But

La perleuse « Minifuse 2 » (Panalytical) permet la préparation de perles directement analysables par fluorescence X et dans lesquelles les échantillons solides vont être dissout de manière homogène. Cette méthode permet aussi de s'affranchir des effets de minéralogie et de granulométrie indissociable de la préparation d'échantillon sous forme de pastilles.

Principe

L'échantillon solide finement broyé est dissout de manière homogène dans un verre fondu par chauffage à haute température et coulé dans un moule où il va refroidir et former une perle.



Figure I-1 : perleuse

Mode opératoire

Le choix des paramètres, des temps de fusion et d'oxydation ainsi que l'ensemble des mode opératoire ont été optimisés en s'appuyant sur les exemples du manuel d'utilisation de la « Minifuse 2 » et du Bead Cookbook (Panalytical.B.V, 2002 et 2004).

Mélange fondant-échantillon

Les échantillons de sol ont été préalablement broyés le plus finement possible et séchés pendant 24h à 105 °C. Au moyen d'une balance de précision, 10,0000 (+/- 0,0008) g d'un mélange tétraborate de lithium/métaborate de Lithium (66 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /34 % LiB_2O) et 2,0000 (+/- 0,0008) g de sol sont mélangés dans le creuset en Alliage platine-Or (95/5 %). Auparavant, on aura pris soin de laissé refroidir les sols dans une enceinte fermée en présence de silicagel de manière à éviter la réabsorption d'eau par le sol lors de son refroidissement. La précision de la pesée est essentielle car elle permet de connaître exactement le facteur de dilution des éléments dans le borate. Dans notre cas, le facteur de dilution est 6 (2 g de sol dans une masse totale de 12g).

Agent non-mouillant

80 mg de bromure de lithium (2 mL d'une solution de LiBr à 40 g/L) sont ensuite ajoutés au mélange. Le LiBr joue le rôle d'agent non-mouillant. Il a la propriété de favoriser une mixture fluide et non visqueuse qui ce qui facilité le coulage de la perle après la fusion.

Agent oxydant

Un agent oxydant est aussi ajouté. Le Nitrate d'ammonium (2 mL d'une solution de NH_4NO_3 à 0,5 g/mL) a été choisi parmi les différents agents oxydant proposé dans le Bead Cookbook. Son rôle est de prévenir la dégradation du creuset tout en permettant l'oxydation complète des éléments chimiques étudiés. En effet, durant la fusion, tous les

éléments présents dans le sol vont être portés à leur état maximal d'oxydation. Si l'agent oxydant est absent ou même en défaut dans le milieu réactif, il existe un risque d'oxydation incomplète des éléments et/ou d'utilisation de composés oxydants pouvant être présent dans l'alliage du creuset ce qui risquerait de l'altérer.

Phase d'oxydation et phase de fusion

Une fois les différents réactifs ajoutés, le creuset est placé dans la céramique au centre de l'inducteur (chauffage par induction) avec la coupelle positionnée à l'envers en guise de couvercle.

La phase d'oxydation se déroule à 550°C (21% du générateur) pendant 3 min et sans agitation. Ces valeurs de temps et de température sont à priori suffisantes pour que la totalité des éléments présents s'oxydent entièrement.

La phase de fusion se subdivise en 3 étapes :

- 5 min à 1100 °C (74 % du générateur)
- 5 min à 1150 °C (79 % du générateur)
- 5 min à 1200 °C (85 % du générateur)

Cette augmentation progressive a été instaurée pour éviter un dégazage trop brusque du mélange et ainsi éviter la projection de microgoutelettes du mélange en fusion sur les parois du creuset. L'augmentation de température durant les phases d'oxydation et de fusion sont réalisées manuellement.

Coulage de la perle

Après la dernière phase de fusion, la coupelle est récupérée à l'aide d'une pince et placée sur un support au dessus d'un système de ventilation. A son tour, le creuset est récupéré et son contenu en fusion est rapidement versé dans la coupelle. Une fois que la perle est suffisamment refroidie (moment détectable par un claquement sonore due au décollement de la perle du fait de sa rétraction lors du refroidissement) le système de ventilation est activé pendant 5 min. La perle est récupérée, étiquetée et stockée dans des sachets hermétiques en attendant l'analyse.

Nettoyage du creuset

De temps en temps il arrive que quelques gouttes du mélange en fusion restent accrochées aux parois internes du creuset. Dans ce cas, le creuset est nettoyé en faisant fondre environ 15 g de fondant avec du LiBr pendant 15 min à 1200 °C (85 % du générateur). Il est intéressant de noter que le mélange de borate des perles de nettoyage peut être récupéré après concassage et broyage et peut être recyclé pour d'autres nettoyages.

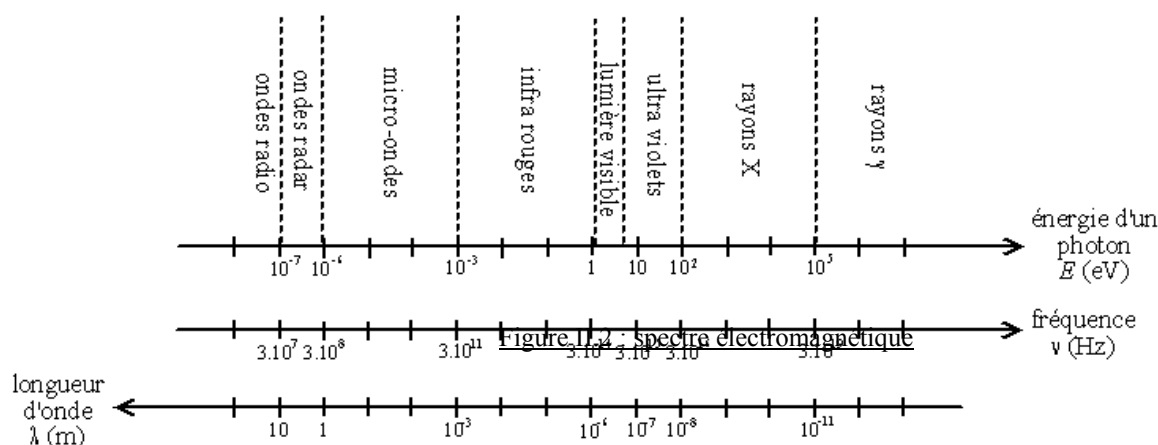
La méthode analytique de fluorescence X est une méthode spectrométrique élémentaire basé sur l'analyse du rayonnement émis par un échantillon en réponse à son excitation par une source de rayon X.

Les rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprises entre 0,01 nm et 10 nm (124 à 0,124 keV) (Figure II.2). Dans l'appareillage utilisé, les rayons X sont émis par un tube à rayon X.

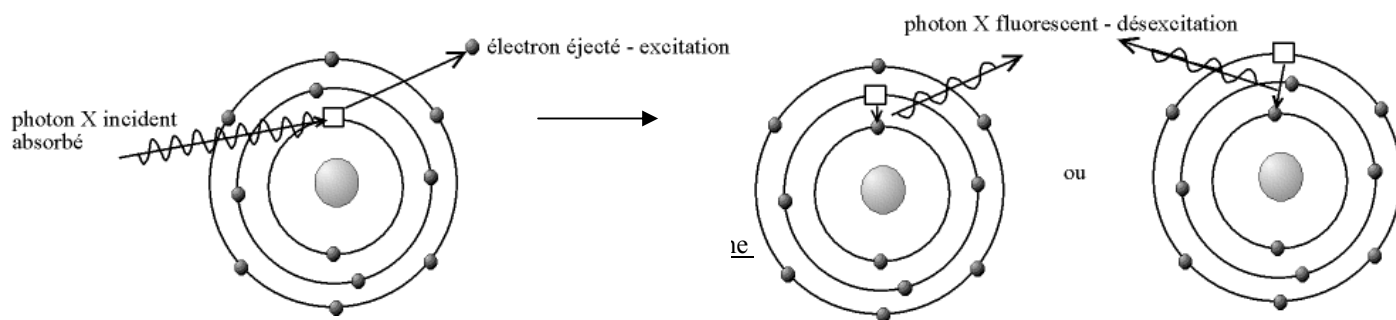


Figure II.1 : spectromètre à fluorescence X Axios PW4400 de Panalytical



Le phénomène de fluorescence

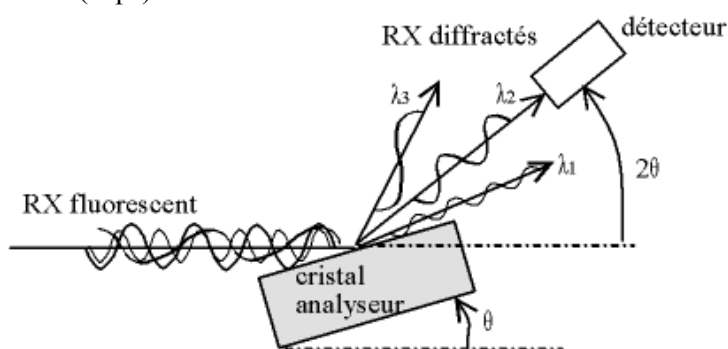
L'échantillon de sol conditionné sous forme de perle va être introduit dans la cellule de mesure maintenue sous vide. Les atomes de l'échantillon vont être excités par des rayons X émis par le tube à rayons X par transmission d'énergie. Du fait de l'énergie importante des rayons X, l'excitation se traduit par l'éjection d'un électron de couche électronique proche du noyau, les plus énergétiques (couches K ou L) (figure II.3). L'atome est dit ionisé par effet photoélectrique. L'état de l'atome ainsi excité est instable. Un électron d'une couche périphérique va redescendre pour combler la place laissée vide par l'électron qui a été éjecté. Pendant cette transition électronique, l'électron va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme d'un photon. L'énergie de ce photon, qui est aussi dans le domaine des rayons X, est égale à la différence d'énergie entre les deux couches électroniques concernées. C'est le phénomène de «fluorescence». Etant donnée qu'il peut y avoir plusieurs transitions électroniques possibles (selon la couche périphérique concernée), chaque d'atome peut émettre plusieurs types de photons qui lui sont propres. On différenciera les émissions $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ Ainsi, chaque d'atome peut émettre plusieurs types de photons qui lui sont propres et la combinaison des toutes ces émissions produit un spectre de raies caractéristique de chaque élément.



Sélection des rayons X par dispersion des longueurs d'onde et détection

Dans les échantillons de sol où plusieurs éléments sont présents, les photons de chaque élément sont superposés et ne peuvent pas être analysés tel quel. Pour la détection des photons caractéristiques de chaque atome, une décomposition des rayons X émis est nécessaire. Elle s'effectue par diffraction des rayons X émis sur des cristaux disposés sur un goniomètre. Les longueurs d'onde des rayons X émis étant de l'ordre de grandeur des couches atomiques (distance interatomique) des cristaux, chaque photon va être dévié selon un angle fonction de sa longueur d'onde (selon la loi de Bragg¹). En modifiant l'angle des cristaux (par rotation du goniomètre) il est possible de sélectionner les longueurs d'onde qui vont arriver au niveau du détecteur (figure II.4). Pour chaque élément étudié (Cr, Cu, Zn, Ni...) les angles des cristaux ont été choisis de telle sorte que les raies caractéristiques de chaque l'élément soient détectées avec une intensité maximale. Si aucun recouvrement spectral n'est présent (superposition de 2 émissions), la raie utilisée est la $K\alpha$ qui est la plus énergétique. Sinon, c'est la $L\alpha$ qui sera utilisé. Dans notre cas, tous les éléments ont été quantifiés par leur raie $K\alpha$ hormis pour le Pb pour lequel nous avons utilisé la raie $L\alpha$.

Durant l'analyse, le goniomètre va effectuer une rotation et ainsi diffracter les différentes longueurs d'onde sélectionnées au niveau du détecteur qui va effectuer le comptage des photons et les convertir en nombre d'impulsions exprimé en kilocoups par seconde (kcps).

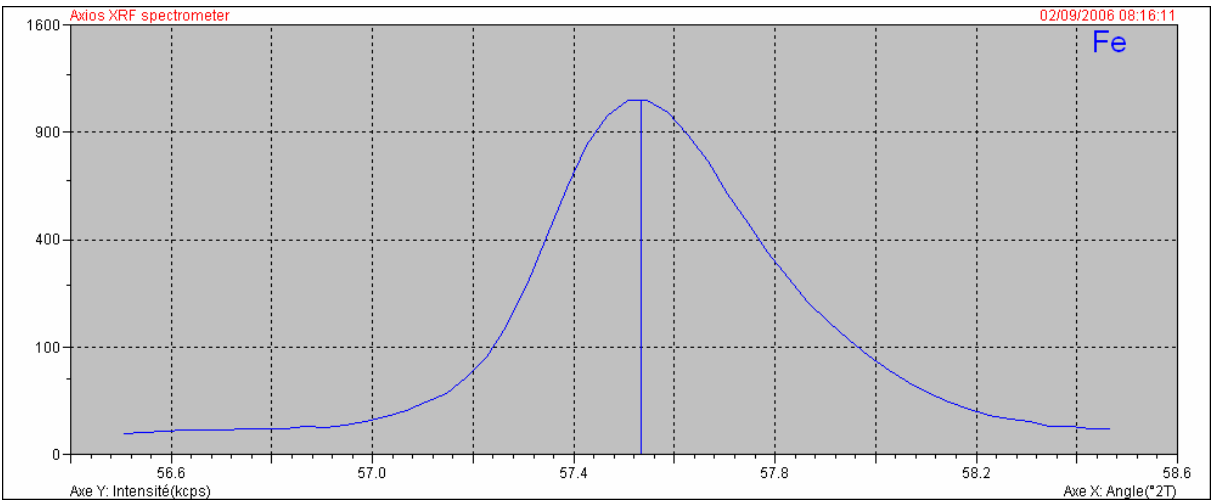
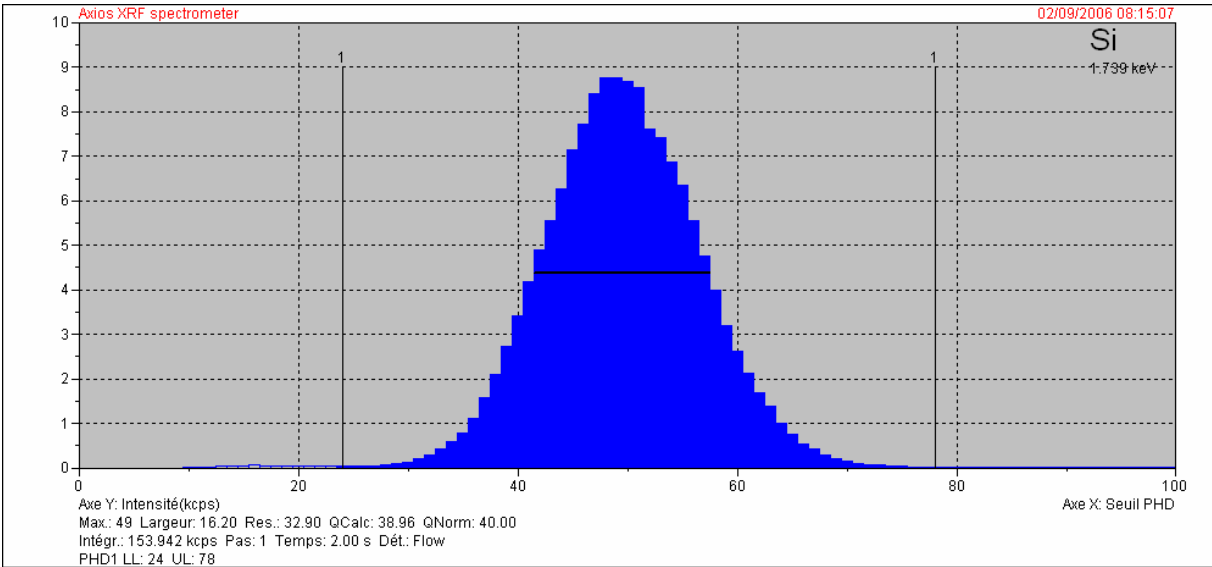
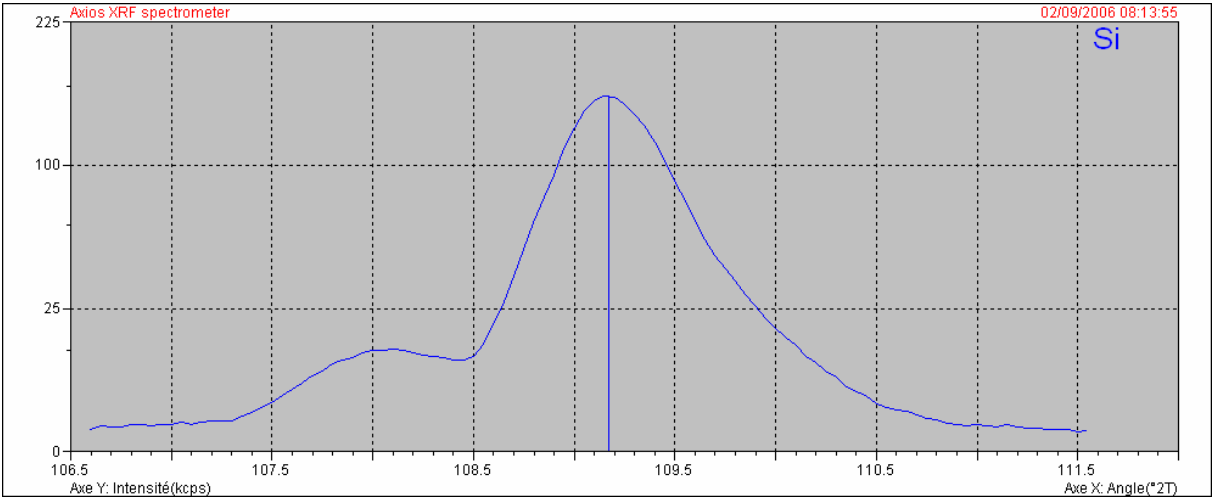


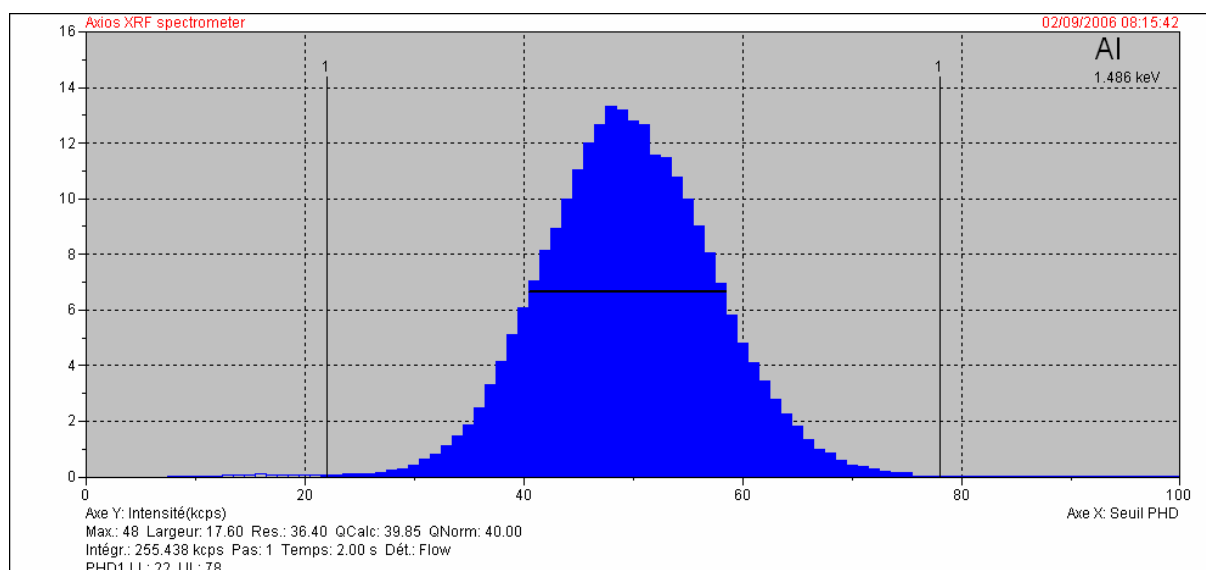
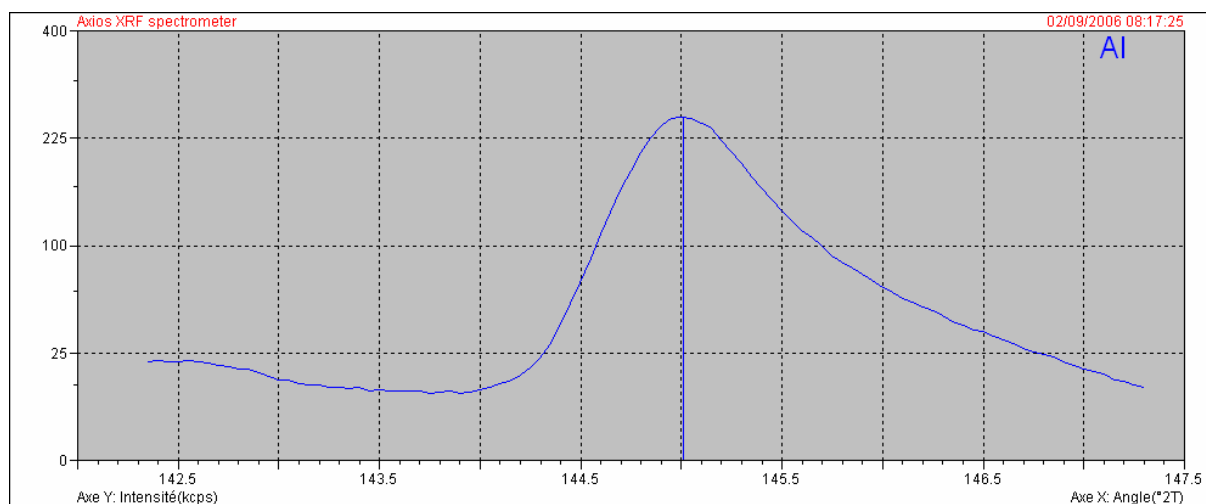
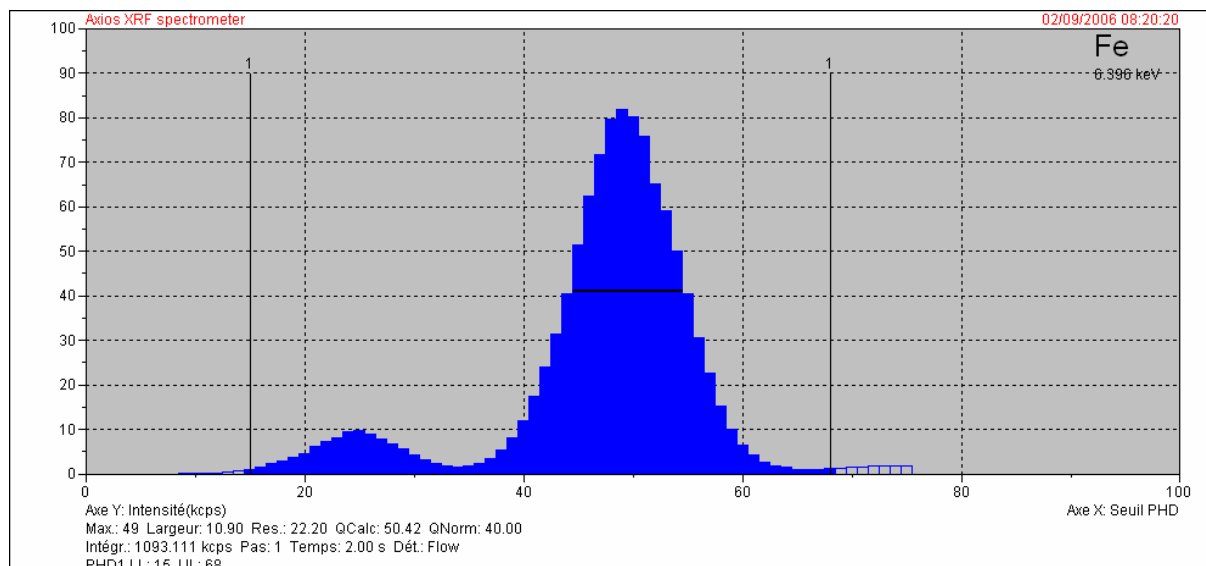
Une fois l'intensité détectée, elle est enregistrée par le logiciel SuperQ en attendant son traitement pour la calibration et l'analyse. Ces aspects là, sont présentés dans l'annexe IV.

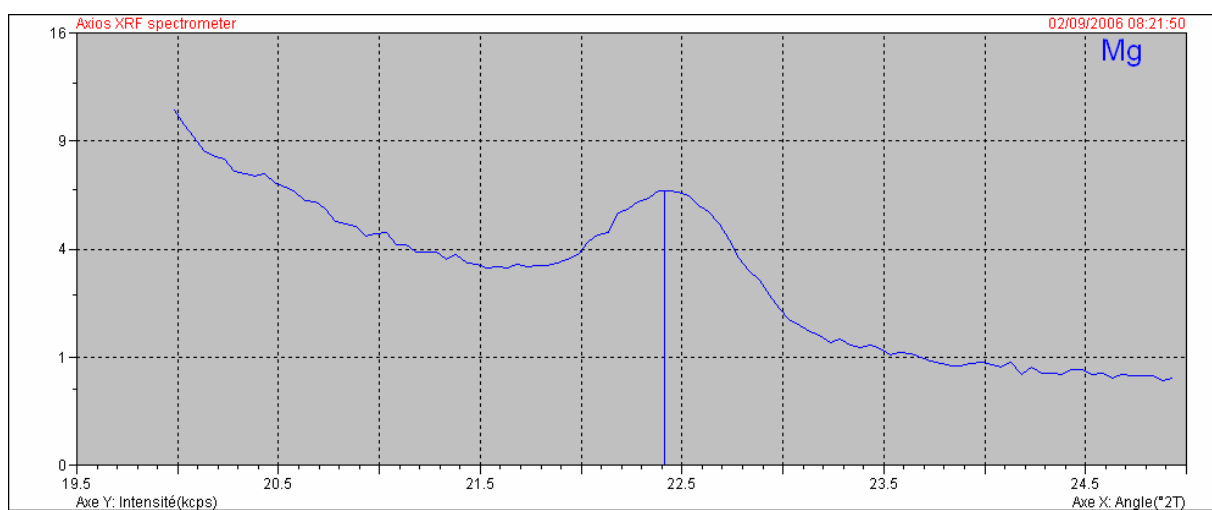
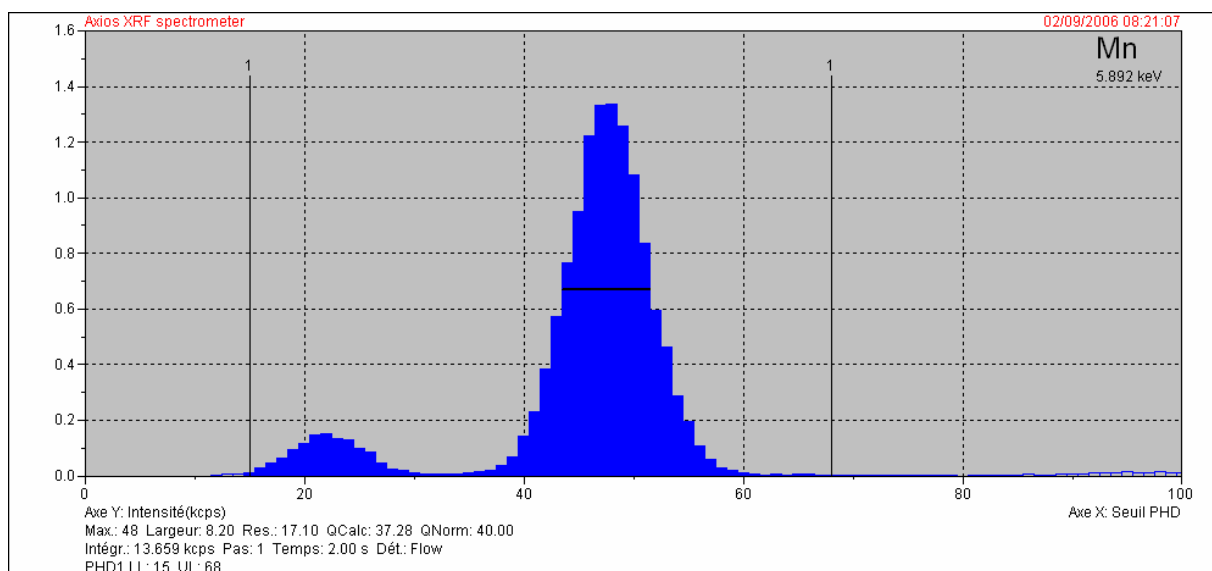
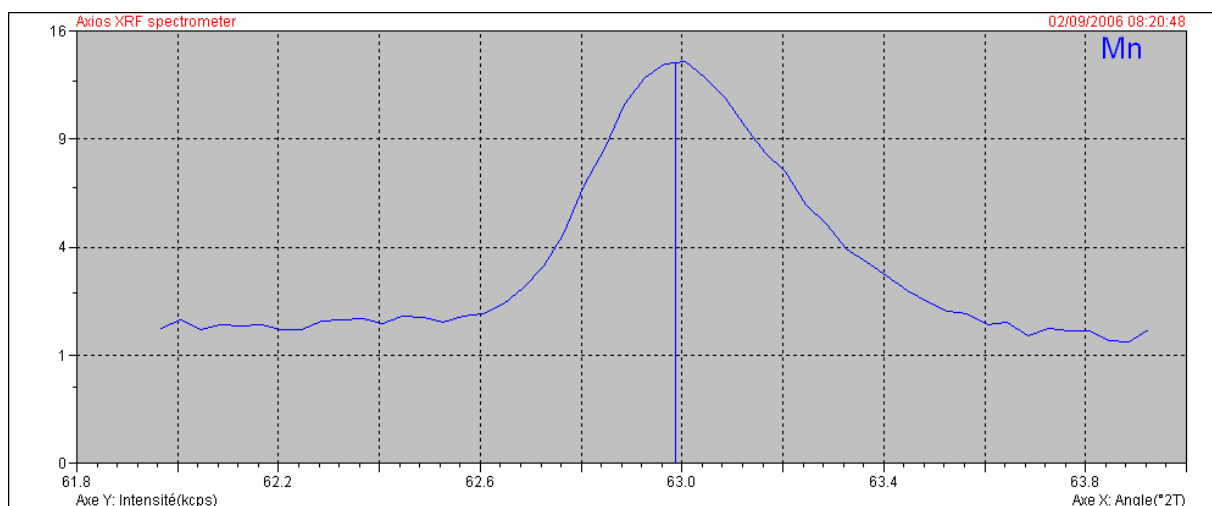
¹ $\lambda = 2d \sin \theta$ ou λ est la longueur d'onde, d la distance interatomique et θ l'angle d'incidence

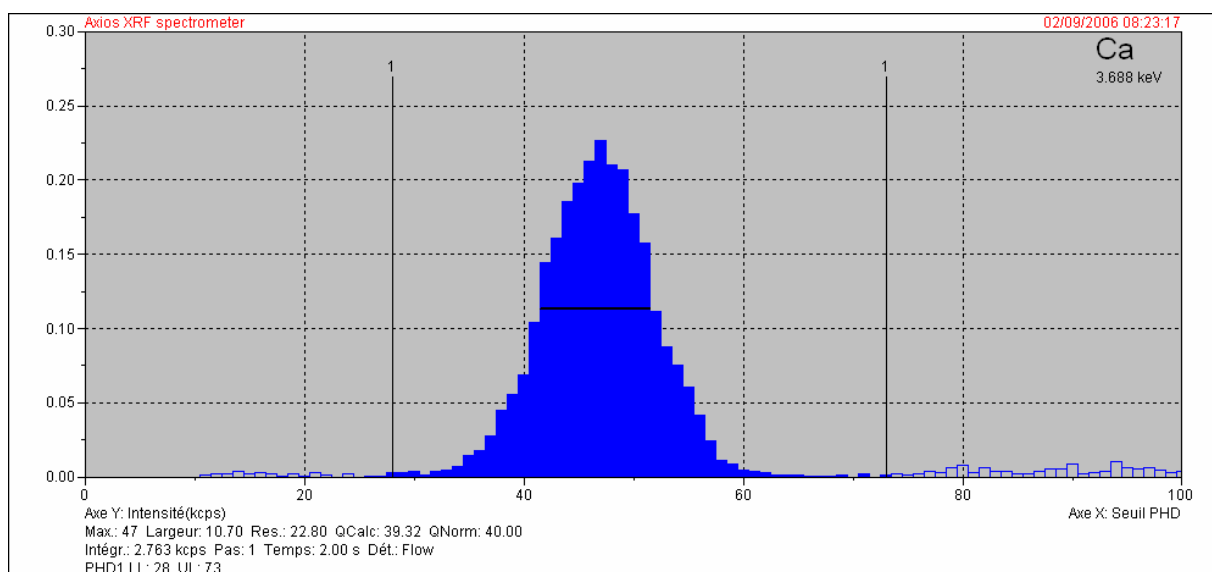
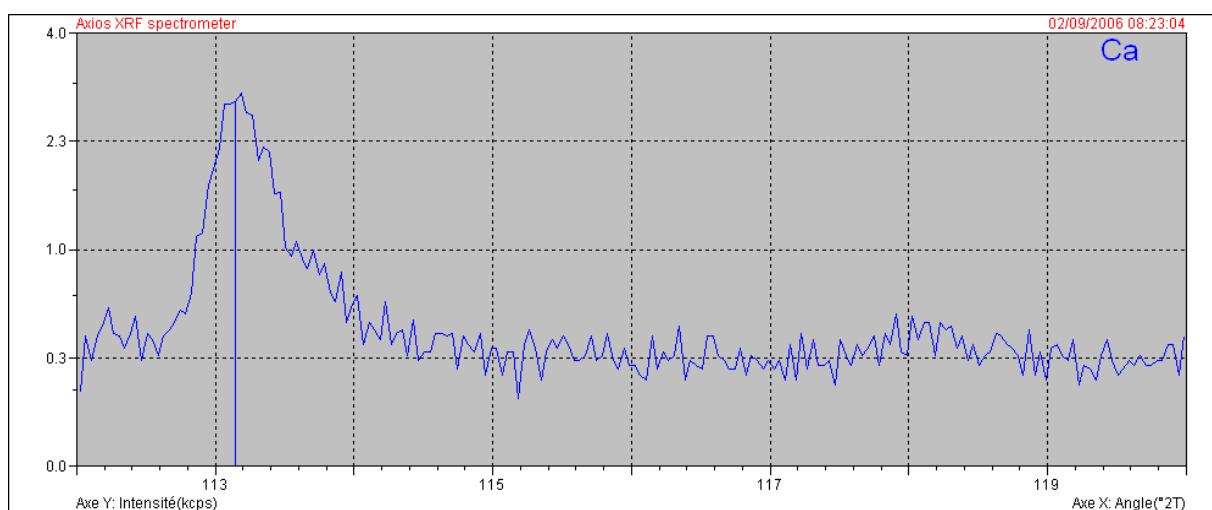
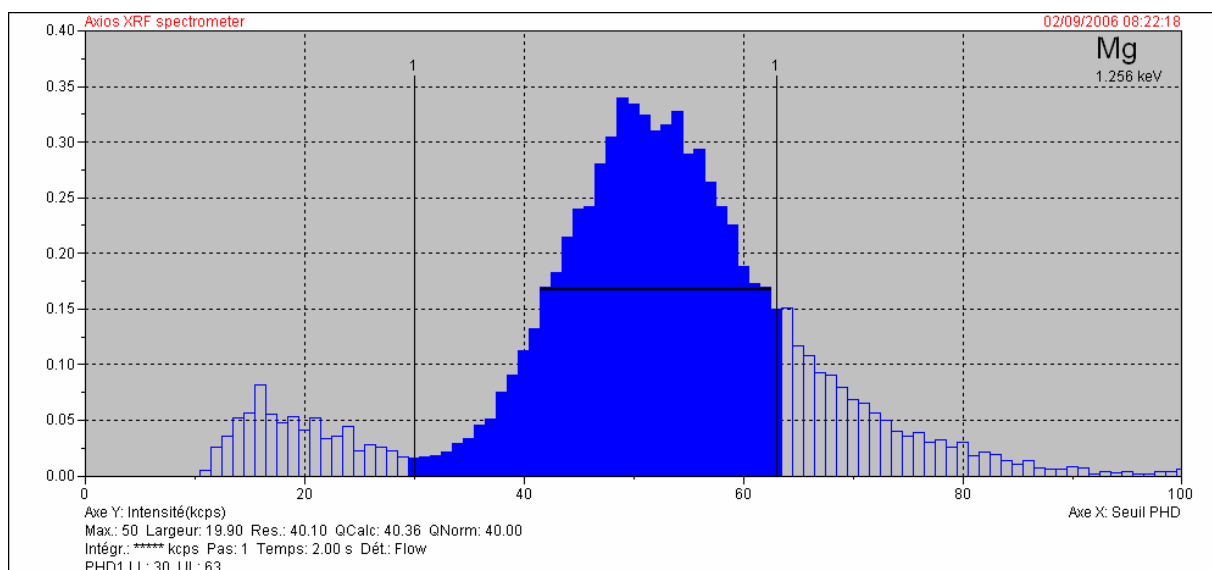
ANNEXE III:

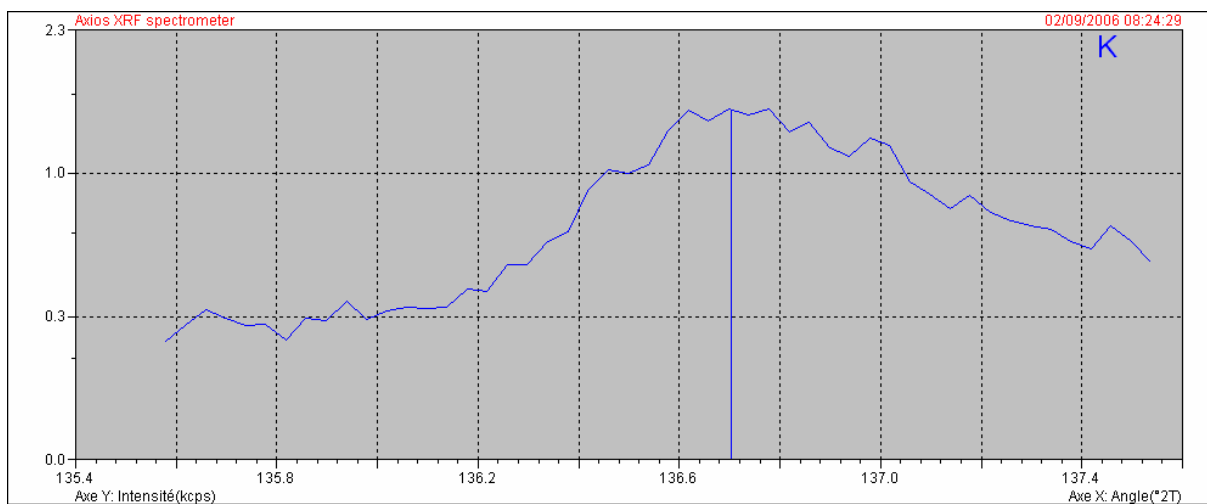
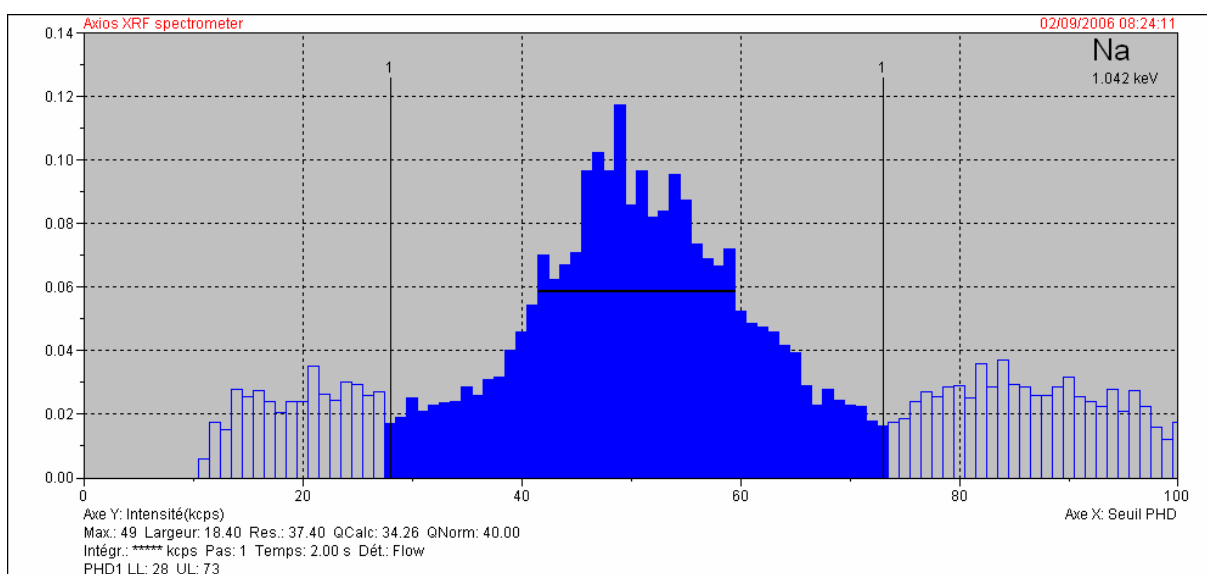
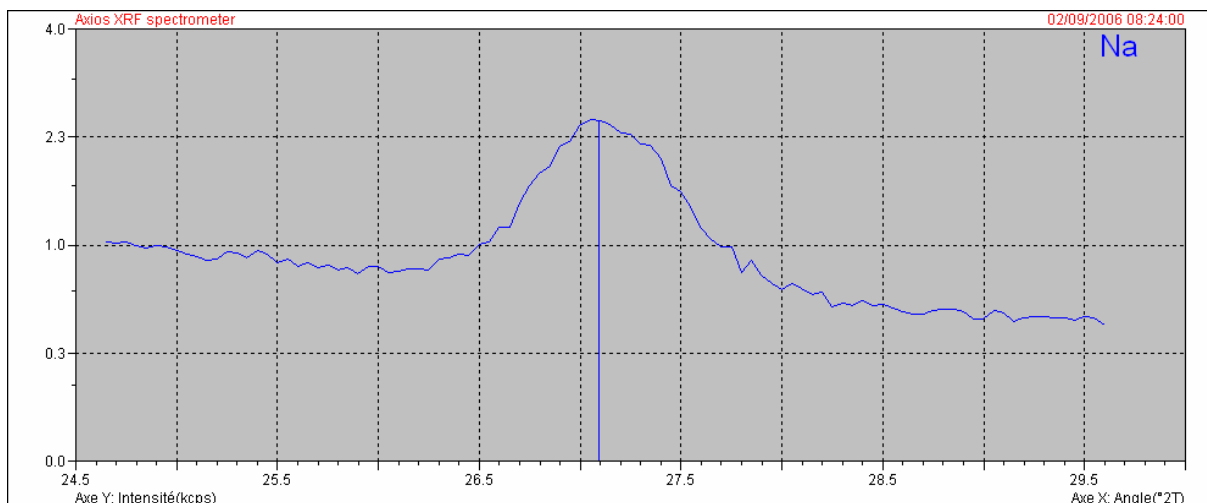
Angles de détection et canaux de comptage

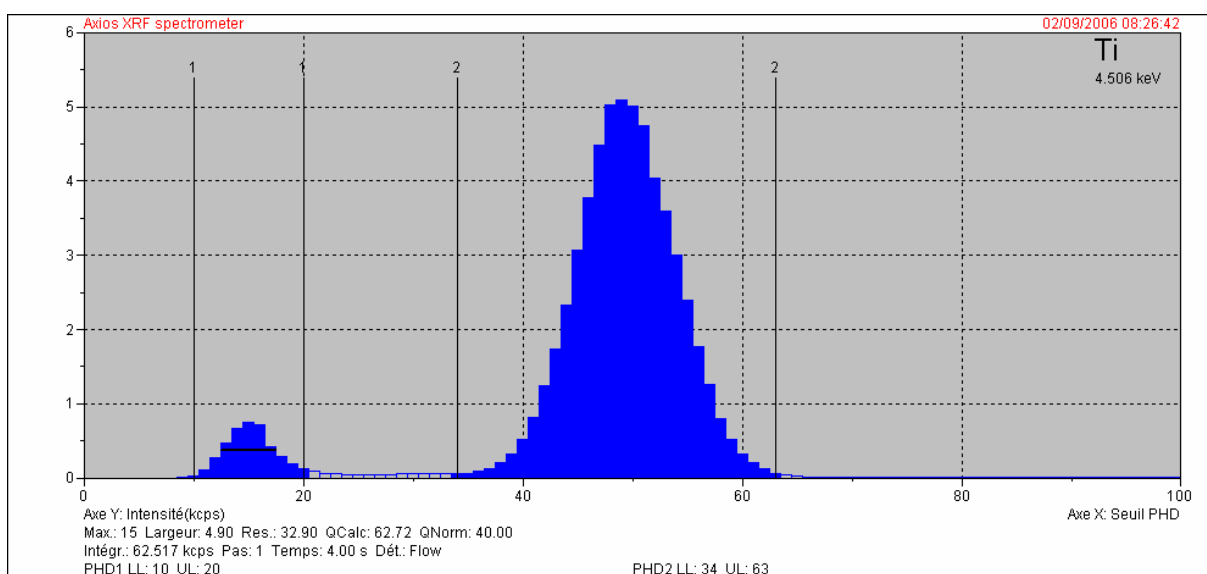
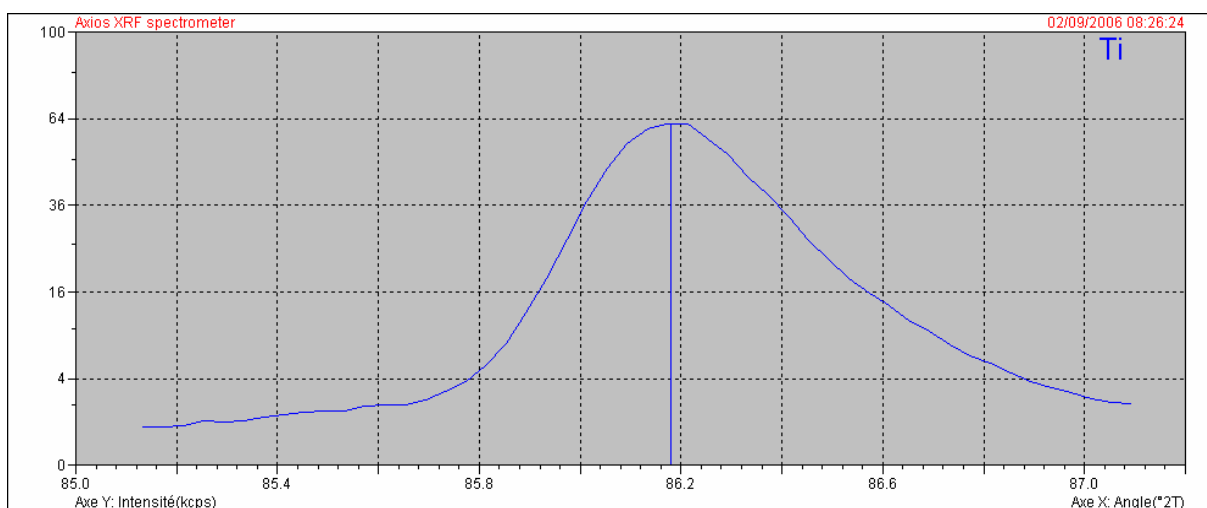
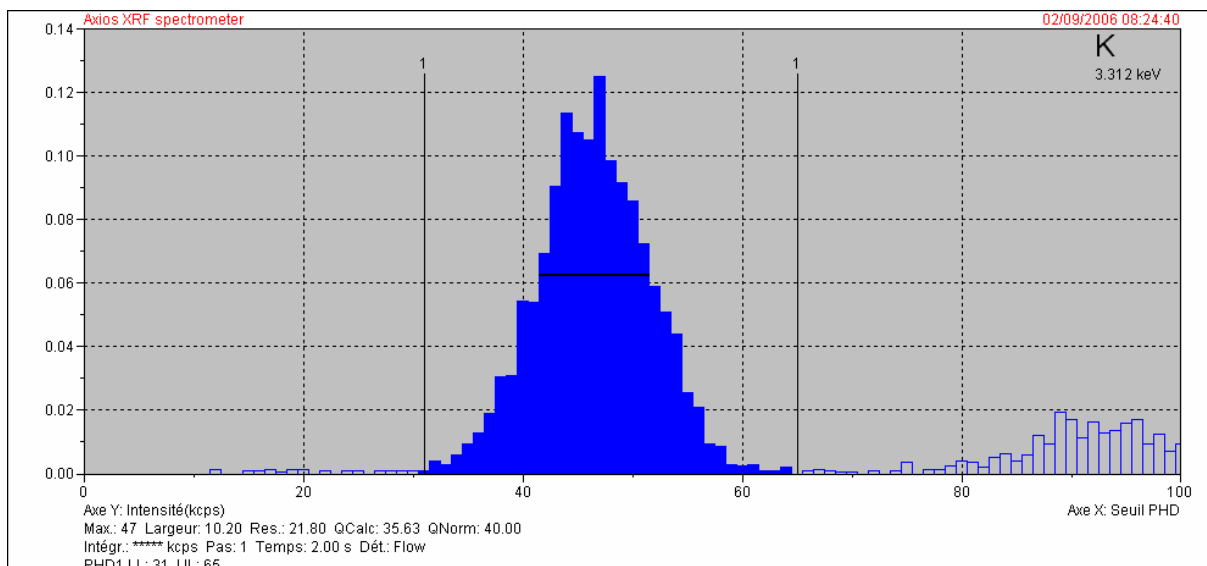


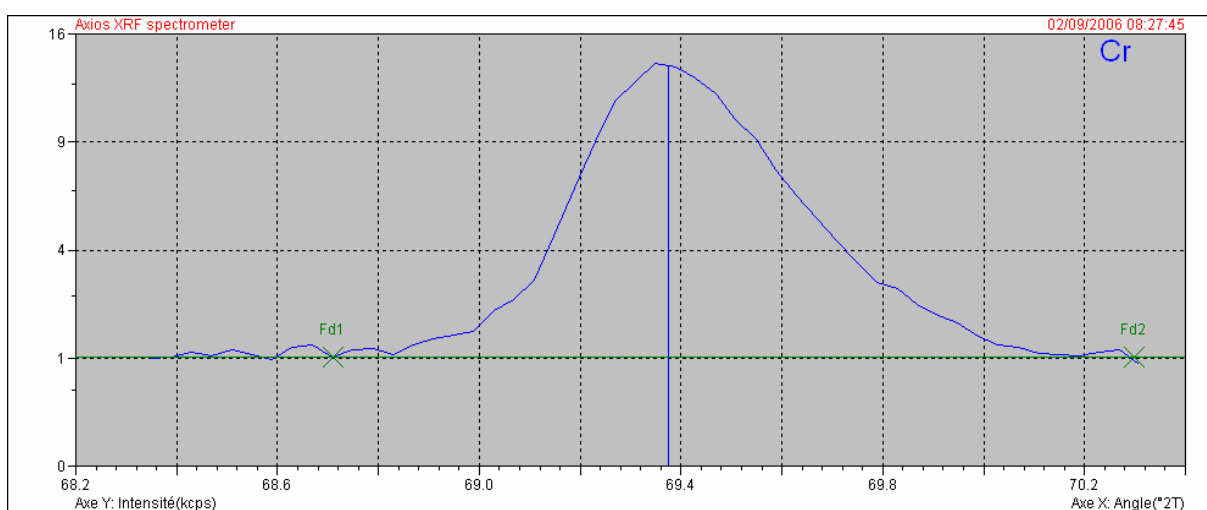
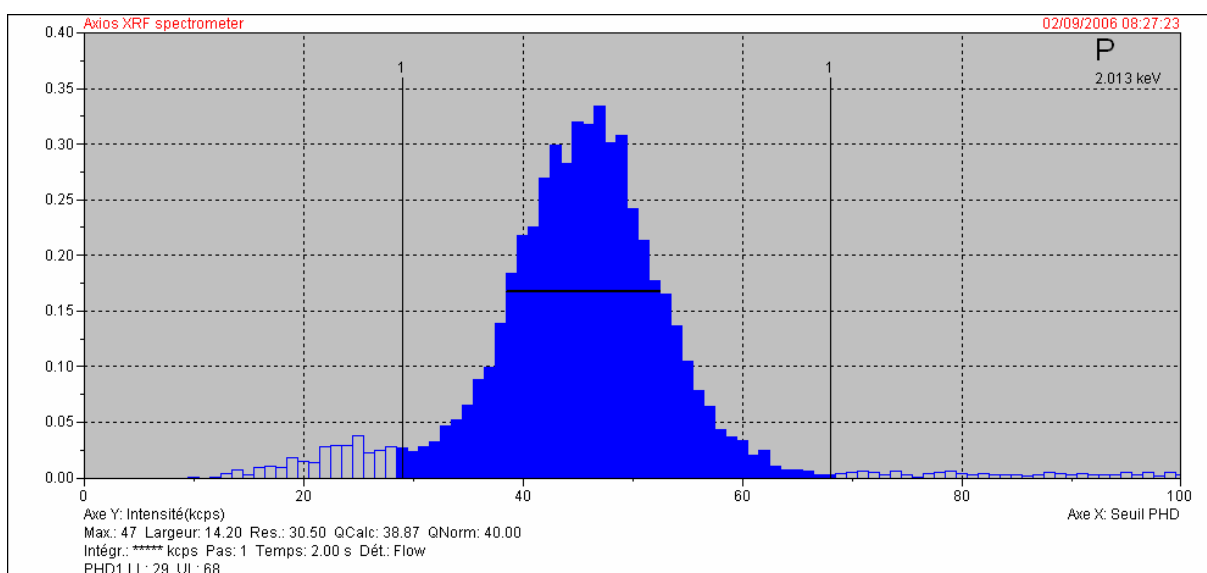
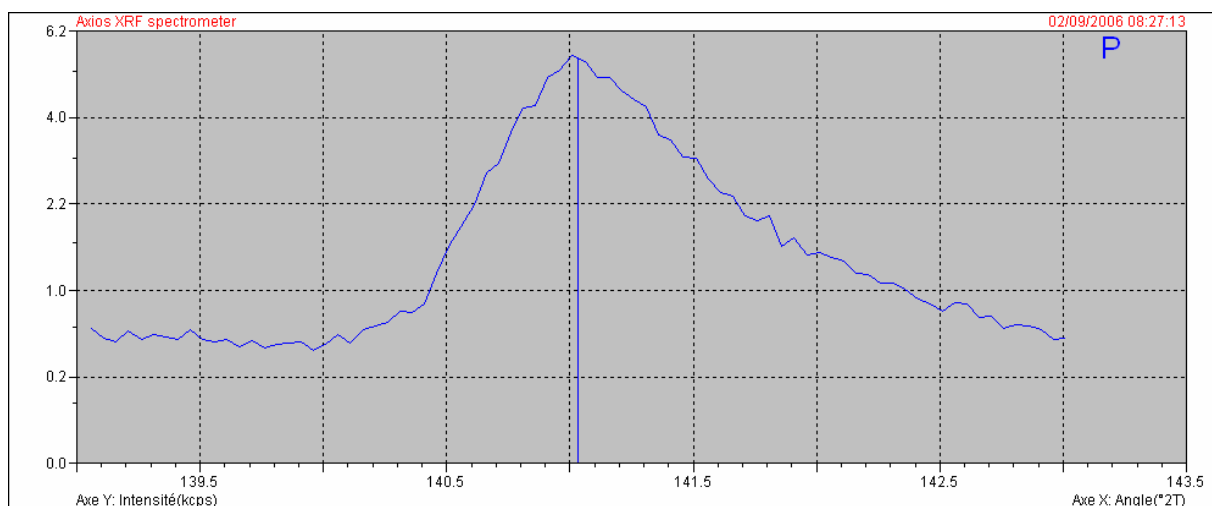


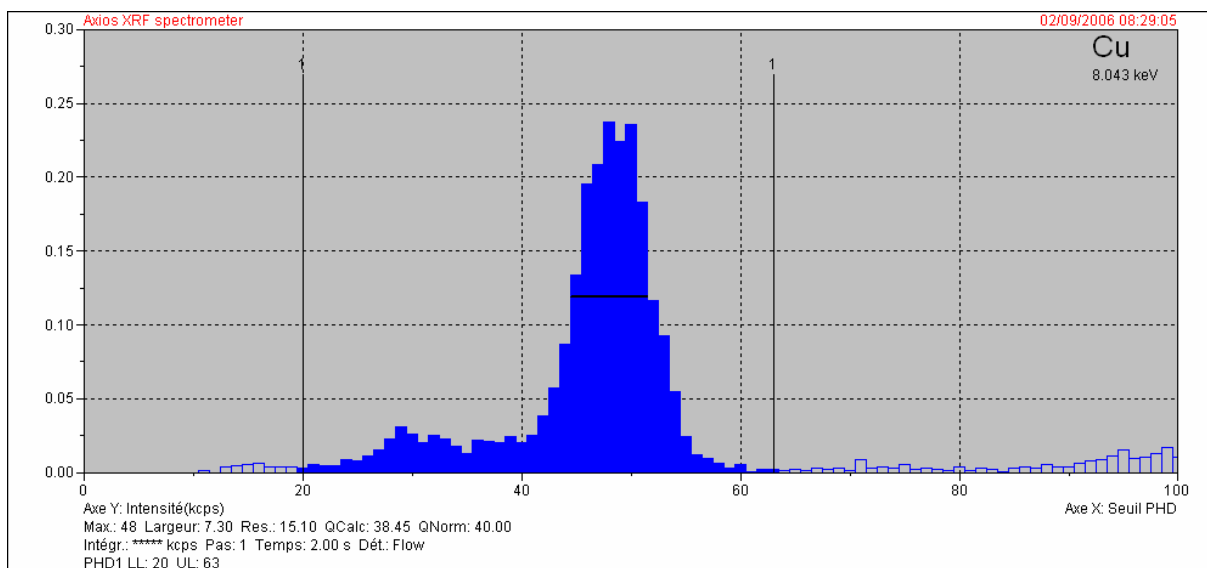
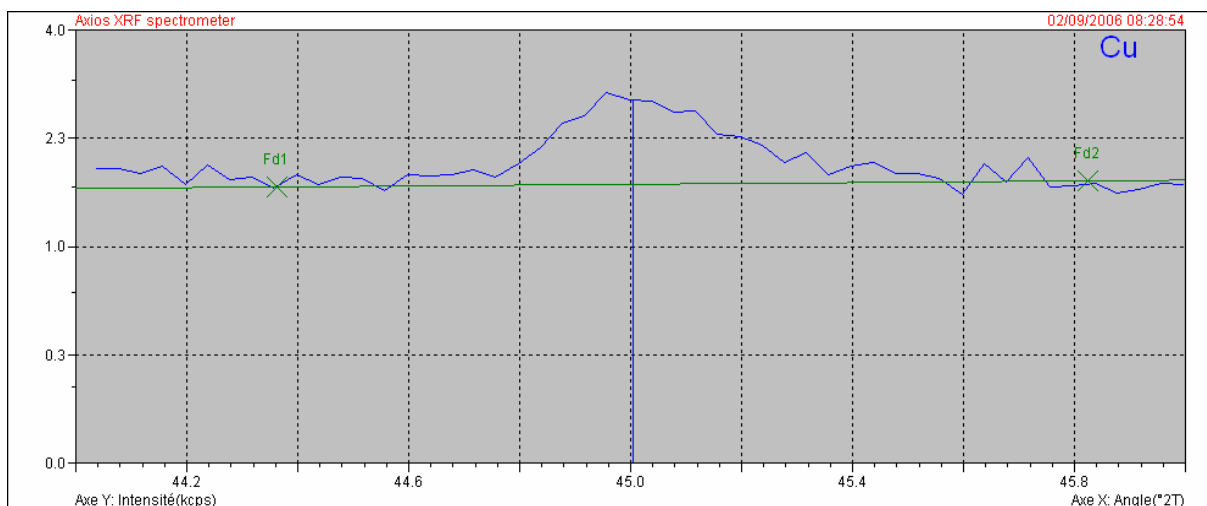
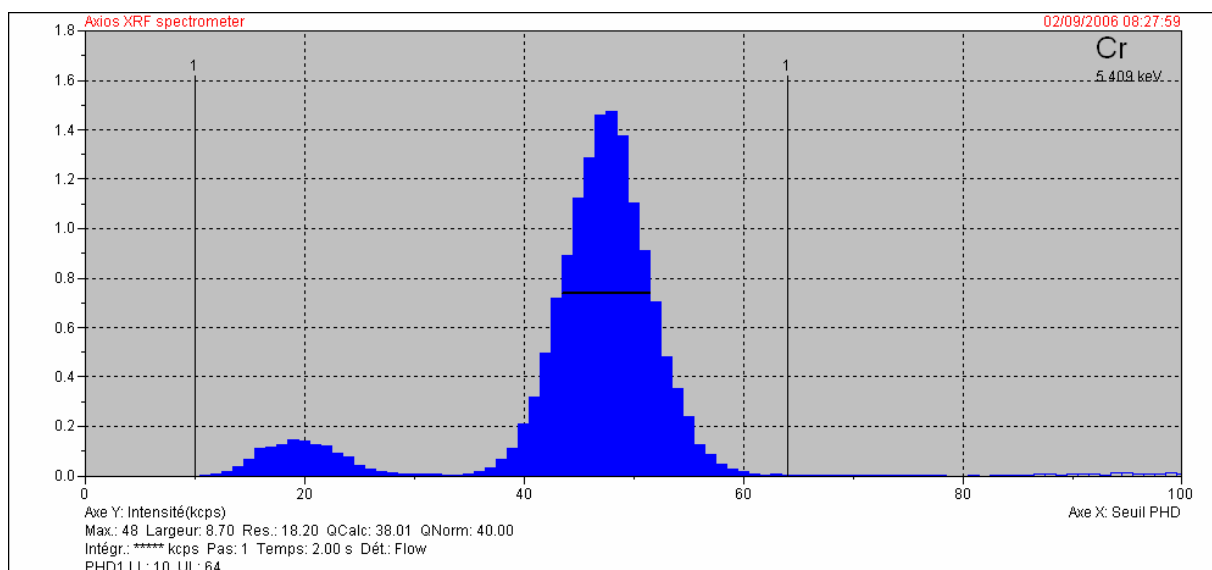


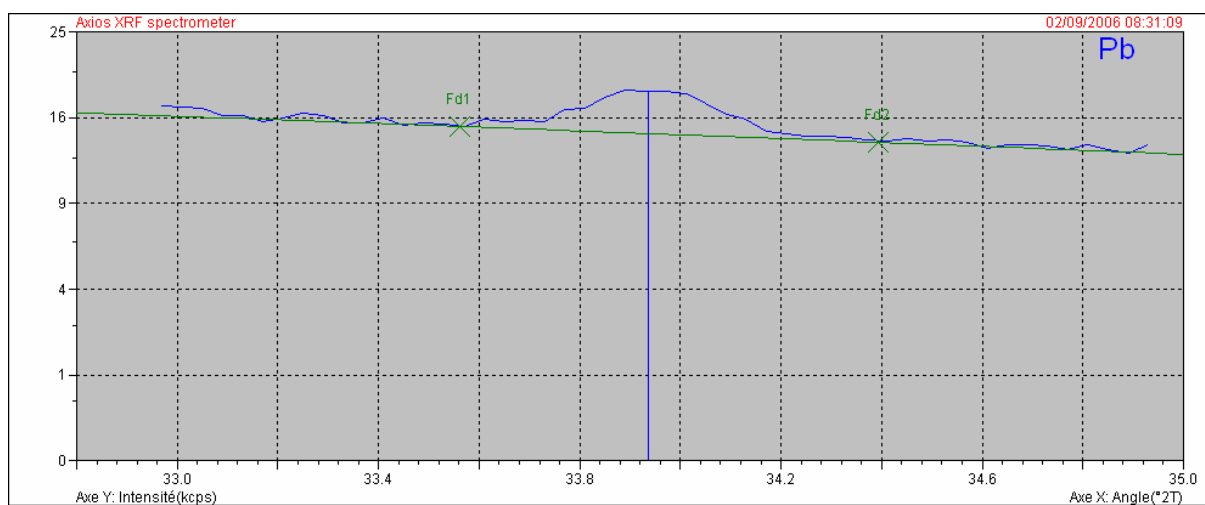
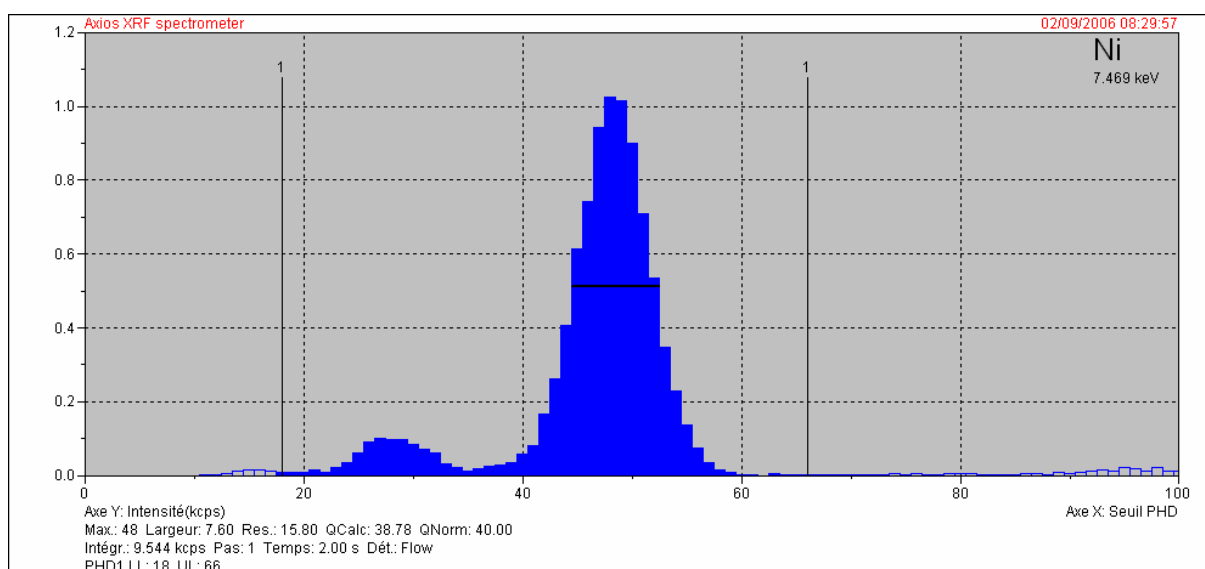
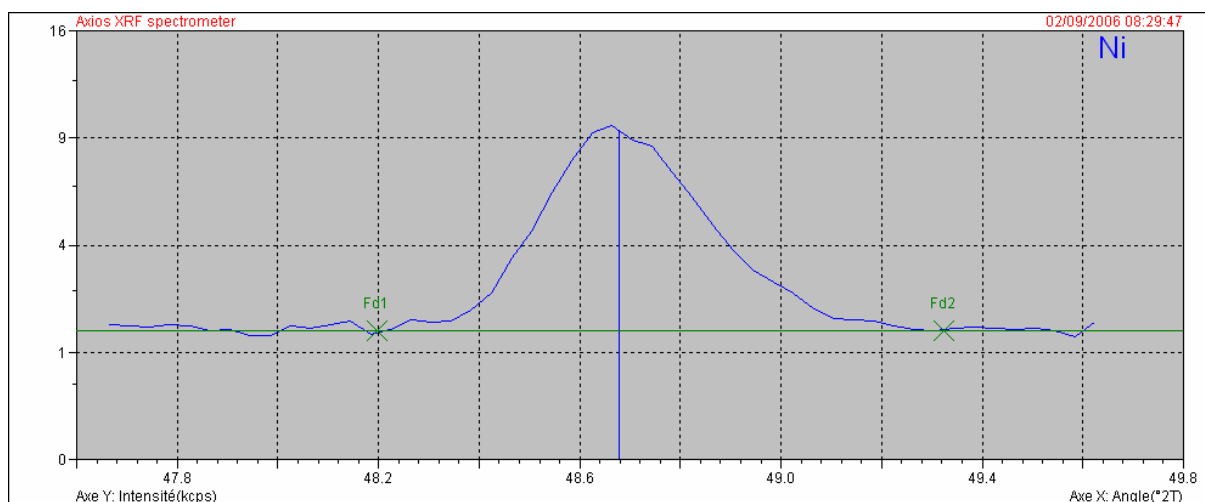


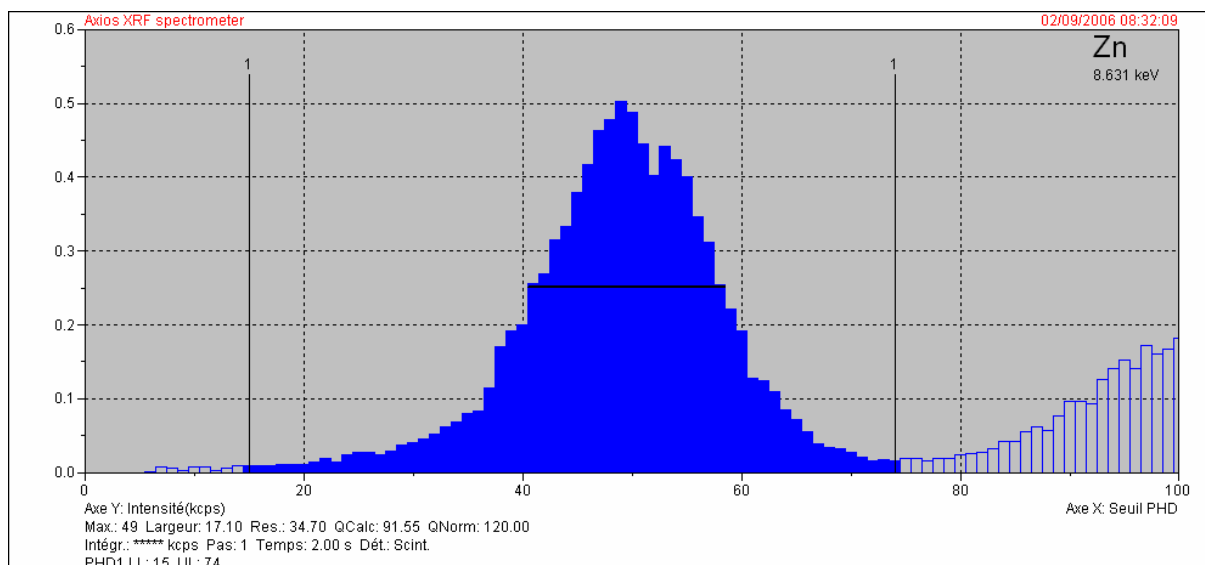
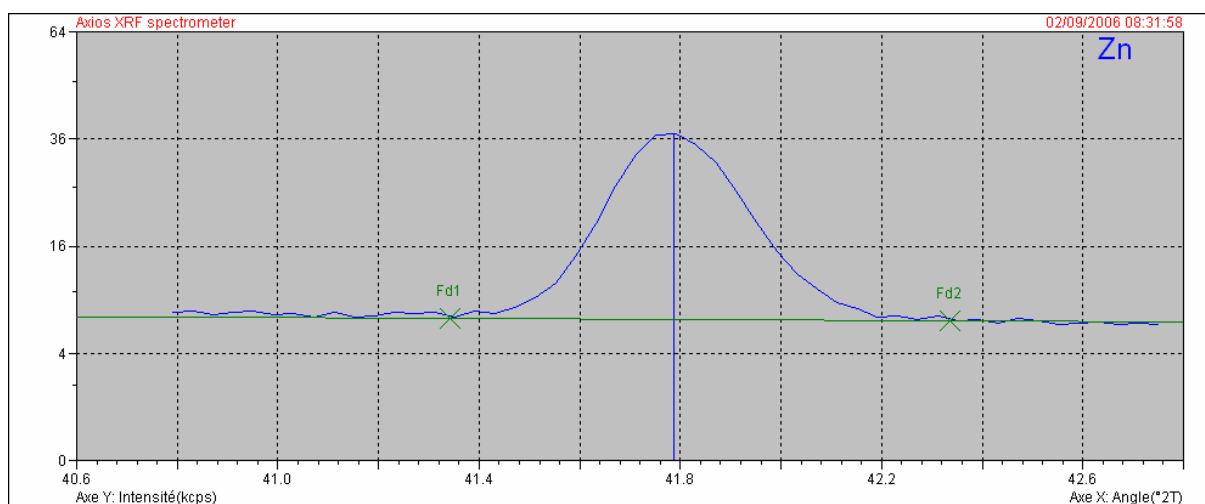
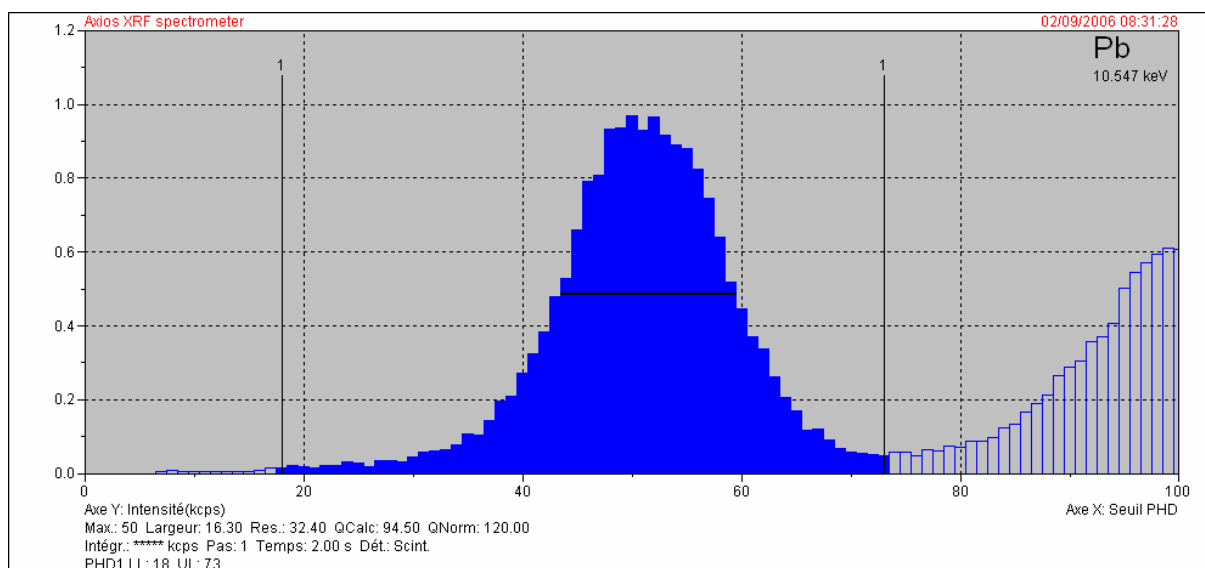












ANNEXE IV :

Les standards de l'application « solsreunion »

Nom	Caractéristique	P,a,F,	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
GSS-1	Sol CRMs	0	62,6	14,18	5,19	2300	1,81	1,72	1,66	2,59	0,81	0,17	62	21	20,4	98	680
GSS-2	Sol CRMs	0	73,35	10,31	3,52	700	1,04	2,36	1,62	2,54	0,45	0,1	47	16,3	19,4	20,2	42,3
GSS-3	Sol CRMs	0	74,72	12,24	2	400	0,58	1,27	2,71	3,04	0,37	0,073	32	11,4	12,2	26	31,4
GSS-4	Sol CRMs	0	50,95	23,45	10,3	1800	0,49	0,26	0,112	1,03	1,8	0,16	370	40,5	64,2	58,5	210
GSS-5	Sol CRMs	0	52,57	21,58	12,62	1800	0,61	0,095	0,122	1,5	1,05	0,09	118	144	40	552	494
GSS-6	Sol CRMs	0	56,93	21,23	8,09	1900	0,34	0,22	0,19	1,7	0,73	0,07	75	390	53	314	96,6
GSS-7	Sol CRMs	0	32,69	29,26	18,76	2300	0,26	0,16	0,074	0,2	3,36	0,26	410	97	276	13,6	142
GSS-8	Sol CRMs	0	58,61	11,92	4,48	800	2,38	8,27	1,72	2,42	0,64	0,18	68	24,3	31,5	21	68
Sol 958	Sol CIRAD	2,89	90,27	6,27	2,01								56,9	10,4	13,2	26,7	24,2
Sol 990	Sol CIRAD	12,4	52,2	23,53	11,49								266	162	62	302	1085
AN-G	Anorthosite SARM	0,65	46,3	29,8	3,36	400	1,8	15,9	1,63	0,13	0,22	0,01	50	19	35	2	20
BE-N	Basalte SARM	2,45	38,2	10,07	12,84	2000	13,15	13,87	3,18	1,39	2,61	1,05	360	72	267	4	120
BX-N	Bauxite	12,17	7,4	54,21	23,17	500	0,11	0,17	0,04	0,05	2,37	0,13	280	18	180	135	80
DT-N	Disthène SARM	1,43	36,45	59,2	0,66	80	0,04	0,04	0,04	0,12	1,4	0,09	260	7	14	25	28
GL-O	Glauconite SARM	8,5	50,9	7,55	19,6	80	4,46	0,96	0,04	7,94	0,07	0,37	140	3,5	36	3	38
Mica-Fe	Biotite SARM	2	34,4	19,5	25,65	3500	4,55	0,43	0,3	8,75	2,5	0,45	90	5	35	13	1300
Mica-Mg	Phlogopite SARM	1,75	38,3	15,2	9,46	2600	20,4	0,08	0,12	10	1,63	0,01	100	4	110	9	290

Les données pour la série des GGS sont présentées ci-dessous.

	GBW07401 (GSS-1)	GBW07402 (GSS-2)	GBW07403 (GSS-3)	GBW07404 (GSS-4)	GBW07405 (GSS-5)	GBW07406 (GSS-6)	GBW07407 (GSS-7)	GBW07408 (GSS-8)
µg/g								
Ag	0.35±0.05	0.054±0.007	0.091±0.007	0.070±0.011	4.4±0.4	0.20±0.02	0.057±0.011	0.060±0.009
As	34±4	13.7±1.2	4.4±0.6	58±6	412±16	220±14	4.8±1.3	12.7±1.1
Au	(0.00055)	(0.0017)		(0.0055)	0.260±0.007	(0.009)	(0.0008)	(0.0014)
B	50±3	36±3	23±3	97±9	53±6	57±5	(10)	54±4
Ba	590±32	930±52	1210±65	213±20	296±26	118±14	180±27	480±23
Be	2.5±0.3	1.8±0.2	1.4±0.2	1.85±0.34	2.0±0.4	4.4±0.7	2.8±0.6	1.9±0.2
Bi	1.2±0.1	0.38±0.04	0.17±0.03	1.04±0.13	41±4	49±5	0.20±0.04	0.30±0.04
Br	2.9±0.6	4.5±0.7	4.3±0.8	4.0±0.7	(1.5)	8.0±0.7	5.1±0.5	2.5±0.5
Cd	4.3±0.4	0.071±0.014	0.060±0.009	0.35±0.06	0.45±0.06	0.13±0.03	0.08±0.02	0.13±0.02
Ce	70±4	402±16	39±4	136±11	91±10	66±6	98±11	66±7
Cl	70±9	62±10	57±11	(39)	(76)	95±7	100±6	68±12
Co	14.2±1.0	8.7±0.9	5.5±0.7	22±2	12±2	7.6±1.1	97±6	12.7±1.1
Cr	62±4	47±4	32±4	370±16	118±7	75±6	410±23	68±6
Cs	9.0±0.7	4.9±0.5	3.2±0.4	21.4±1.0	15±1	10.8±0.6	2.7±0.8	7.5±0.7
Cu	21±2	16.3±0.9	11.4±1.1	40±3	144±6	390±14	97±6	24.3±1.2
Dy	4.6±0.3	4.4±0.3	2.6±0.2	6.6±0.6	3.7±0.5	3.3±0.3	6.6±0.6	4.8±0.4
Er	2.6±0.2	2.1±0.4	1.5±0.3	4.5±0.7	2.4±0.3	2.2±0.3	2.7±0.5	2.8±0.2
Eu	1.0±0.1	3.0±0.2	0.72±0.04	0.85±0.07	0.82±0.04	0.66±0.04	3.4±0.2	1.2±0.1
F	506±32	2240±112	246±26	540±25	603±28	906±45	321±29	577±24
Ga	19.3±1.1	12±1	13.7±0.9	31±3	32±4	30±3	39±5	14.8±1.1
Gd	4.6±0.3	7.8±0.6	2.9±0.4	4.7±0.5	3.5±0.3	3.4±0.3	9.6±0.9	5.4±0.5
Ge	1.34±0.20	1.2±0.2	1.16±0.13	1.9±0.3	2.6±0.4	3.2±0.4	1.6±0.3	1.27±0.20
Hf	6.8±0.8	5.8±0.9	6.8±0.8	14±2	8.1±1.7	7.5±0.8	7.7±0.5	7.0±0.8
Hg	0.032±0.004	0.015±0.003	0.060±0.004	0.59±0.05	0.29±0.03	0.072±0.007	0.061±0.006	0.017±0.003
Ho	0.87±0.07	0.93±0.12	0.53±0.06	1.46±0.12	0.77±0.08	0.69±0.05	1.1±0.2	0.97±0.08
I	1.8±0.3	1.8±0.2	1.3±0.2	9.4±1.1	3.8±0.5	19.4±0.9	19±2	1.7±0.2
In	0.08±0.02	0.09±0.03	0.031±0.010	0.12±0.03	4.1±0.6	0.84±0.18	0.10±0.03	0.044±0.013
La	34±2	164±11	21±2	53±4	36±4	30±2	46±5	36±3

Li	35±1	22±1	18.4±0.8	55±2	56±2	36±1	19.5±0.9	35±2
Lu	0.41±0.04	0.32±0.05	0.29±0.02	0.75±0.06	0.42±0.05	0.42±0.05	0.35±0.06	0.43±0.04
Mn	1760±63	510±16	304±14	1420±75	1360±71	1450±82	1780±113	650±23
Mo	1.4±0.1	0.98±0.11	0.31±0.06	2.6±0.3	4.6±0.4	18±2	2.9±0.3	1.16±0.10
N	1870±67	630±59	640±50	1000±62	610±31	740±59	660±62	370±54
Nb	16.6±1.4	27±2	9.3±1.5	38±3	23±3	27±2	64±7	15±2
Nd	28±2	210±14	18.4±1.7	27±2	24±2	21±2	45±2	32±2
Ni	20.4±1.8	19.4±1.3	12±2	64±5	40±4	53±4	276±15	31.5±1.8
P	735±28	446±25	320±18	695±28	390±34	303±30	1150±39	775±25
Pb	98±6	20±3	26±3	58±5	552±29	314±13	14±3	21±2
Pr	7.5±0.5	57±6	4.8±0.4	8.4±1.7	7.0±1.2	5.8±0.6	11±1	8.3±0.8
Rb	140±6	88±4	85±4	75±4	117±6	237±8	16±3	96±4
Re					(0.00053)	(0.00012)		
S	(310)	210±43	123±14	180±36	410±54	260±43	250±36	(126)
Sb	0.87±0.21	1.3±0.2	0.44±0.08	6.3±1.1	35±5	60±7	0.42±0.09	1.0±0.2
Sc	11.2±0.6	10.7±0.6	5.0±0.4	20±2	17±1	15.5±0.9	28±2	11.7±0.7
Se	0.14±0.03	0.16±0.03	0.09±0.02	0.64±0.14	1.6±0.2	1.34±0.17	0.32±0.05	0.10±0.01
Sm	5.2±0.3	18±2	3.3±0.2	4.4±0.4	4.0±0.4	3.8±0.4	10.3±0.4	5.9±0.4
Sn	6.1±0.7	3.0±0.3	2.5±0.3	5.7±0.9	18±3	72±7	3.6±0.7	2.8±0.5
Sr	155±7	187±9	380±16	77±6	42±4	39±4	26±4	236±13
Ta	1.4±0.2	0.78±0.19	0.76±0.15	3.1±0.3	1.8±0.3	5.3±0.6	3.9±0.6	1.05±0.25
Tb	0.75±0.06	0.97±0.26	0.49±0.06	0.94±0.09	0.7±0.1	0.61±0.08	1.3±0.2	0.89±0.08
Te	0.058±0.020	(0.033)	0.039±0.013	0.16±0.06	(5)	0.4±0.1	(0.047)	0.045±0.010
Th	11.6±0.7	16.6±0.8	6.0±0.5	27±2	23±2	23±2	9.1±0.7	11.8±0.7
Ti	4830±160	2710±80	2240±80	10800±310	6290±210	4390±120	20200±500	3800±120
Tl	1.0±0.2	0.62±0.20	0.48±0.05	0.94±0.25	1.6±0.3	2.4±0.5	0.21±0.06	0.58±0.06
Tm	0.42±0.06	0.42±0.11	0.28±0.05	0.70±0.10	0.41±0.04	0.40±0.06	0.42±0.05	0.46±0.07
U	3.3±0.4	1.4±0.3	1.3±0.3	6.7±0.8	6.5±0.7	6.7±0.7	2.2±0.4	2.7±0.4
V	86±4	62±4	36±3	247±14	166±9	130±7	245±21	81±5
W	3.1±0.3	1.08±0.22	0.96±0.12	6.2±0.5	34±2	90±7	1.2±0.2	1.7±0.2
Y	25±3	22±2	15±2	39±6	21±3	19±2	27±4	26±2
Yb	2.7±0.3	2.0±0.2	1.7±0.2	4.8±0.6	2.8±0.4	2.7±0.4	2.4±0.4	2.8±0.2
Zn	680±25	42±3	31±3	210±13	494±25	97±6	142±11	68±4
Zr	245±12	219±15	246±14	500±42	272±16	220±14	318±37	229±12
SiO ₂	62.60±0.14	73.35±0.18	74.72±0.19	50.95±0.14	52.57±0.16	56.93±0.18	32.69±0.18	58.61±0.13
Al ₂ O ₃	14.18±0.14	10.31±0.10	12.24±0.09	23.45±0.19	21.58±0.15	21.23±0.16	29.26±0.34	11.92±0.15
TFe ₂ O ₃	5.19±0.09	3.52±0.07	2.00±0.05	10.30±0.11	12.62±0.18	8.09±0.13	18.76±0.33	4.48±0.05
FeO	(1.27)	0.57±0.07	0.50±0.06	(0.41)	(0.22)	(0.57)	(1.05)	1.22±0.05
MgO	1.81±0.08	1.04±0.04	0.58±0.04	0.49±0.05	0.61±0.06	0.34±0.05	0.26±0.03	2.38±0.07
CaO	1.72±0.06	2.36±0.05	1.27±0.05	0.26±0.04	(0.10)	0.22±0.03	0.16±0.02	8.27±0.12
Na ₂ O	1.66±0.04	1.62±0.04	2.71±0.06	0.11±0.02	0.12±0.02	0.19±0.02	0.08±0.02	1.72±0.04
K ₂ O	2.59±0.04	2.54±0.05	3.04±0.05	1.03±0.06	1.50±0.04	1.70±0.06	0.20±0.02	2.42±0.04
H ₂ O ⁺	(5.0)	(2.9)	(1.9)	(10.1)	(8.8)	(8.9)	(13.7)	(3.3)
CO ₂	1.12±0.09	(0.97)	(0.13)	(0.12)	(0.10)	(0.084)	(0.11)	5.97±0.16
Corg.	1.80±0.16	0.49±0.07	0.51±0.03	0.62±0.08	(0.32)	0.81±0.09	0.64±0.07	(0.30)
TC	2.11±0.19	0.75±0.10	0.55±0.05	0.65±0.10	(0.35)	0.83±0.10	0.67±0.09	1.93±0.13
LOI	(8.59)	4.4±0.2	2.67±0.13	(10.9)	(9.1)	(10.0)	(14.3)	9.12±0.17

Note: Data following “±” are uncertainties. Data enclosed in brackets are proposed values.

Théorie de la régression avec SuperQ*Relations intensité-concentration*

L'analyse des standards nous a permis de mettre en relation l'intensité (I en kilo-coups par seconde ou kcps) mesurée par le détecteur et la concentration connue de l'élément considéré (C en % ou ppm). Une relation linéaire de ce type peut s'exprimer par l'équation (1):

$$I = a.C + b \quad (1)$$

Où a est la pente en %/kcps et b, l'ordonnée à l'origine en kcps.

Cependant, dans le cas de l'analyse d'échantillons, c'est la concentration de l'élément étudié qui va être déduite de l'intensité enregistré au détecteur. Pour cela, l'équation (1) va être modifiée et donner l'équation (2) :

$$C = E.I + D \quad (2)$$

où E et D sont 2 facteurs qui sont donnés dans la table de régression du logiciel et qui correspondent respectivement à 1/a (en %/kcps) et -b/a (en %). Inversement, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite que le logiciel affiche à l'écran peuvent être retrouvés à partir de ces 2 paramètres en utilisant $a = 1/E \cdot 10^4$ (en ppm/kcps) et $b = -aD \cdot 10^4$ (en kcps).

Le logiciel SuperQ utilise l'équation 2 pour le calcul de la concentration des échantillons mais les droites de calibration affichées à l'écran suivent l'équation (1).

Régression des relations intensité-concentration : droite d'étalonnage

Les droites d'étalonnage sont obtenues à partir de l'analyse de standards. A partir du nuage de points obtenu sur le graphique $I=f(C)$, les droites de régression ont été tracées pour chaque élément.

Pondération de la régression

Pour la régression, le logiciel SuperQ offre la possibilité de choisir entre 3 types de pondération possible :

- La pondération par la racine carré (square root error weighting),
- -La pondération linéaire (linear weighting),
- pas de pondération (no pondération).

La pondération permet d'attribuer un « poids » différent aux valeurs obtenues sur le graphique $I=f(C)$. Concrètement, dans le cas de la pondération par la racine carré ce sont les faibles concentrations qui vont être privilégiées, dans le cas de la pondération linéaire ce sont les moyennes concentrations et dans le cas où aucune pondération n'est utilisée, ce sont les fortes concentrations.

Dans ce travail, c'est la pondération par la racine carré qui a été utilisée.

Les paramètres de la régression

Pour chaque élément (et donc pour chaque droite) plusieurs paramètres de régression sont calculés et donnés par le logiciel SuperQ. Notons que seuls les paramètres utilisés dans l'application « solsreunion » sont présentés ici :

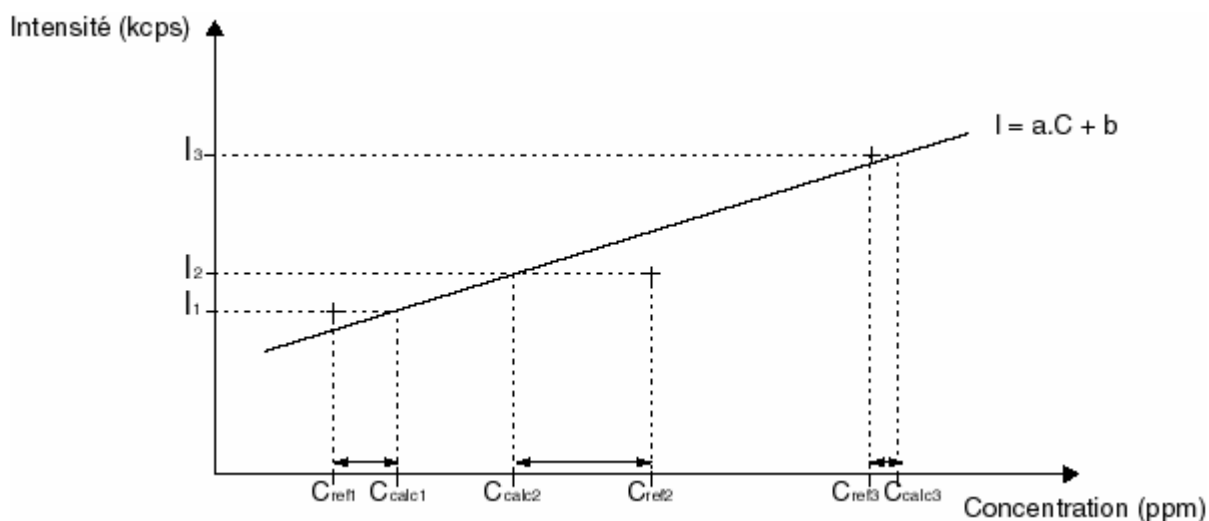
- Les facteurs D et E, paramètres de l'équation de la droite de régression permettent le calcul direct de la concentration (équation 2).

- Le RMS (Root Mean Square) permet d'estimer l'erreur commise lors de l'approximation de la droite de régression à partir du nuage de point. Le RMS est calculé selon l'équation (3).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum (C_{ref} - C_{calc})^2} \quad (3)$$

où C_{ref} est la concentration du standard de référence et C_{calc} est la concentration calculée à partir de l'équation de la droite de calibration pour ce même standard, n est le nombre de standards utilisés pour déterminer l'équation de la droite de calibration et k le degré de liberté (2 dans notre cas).

Plus concrètement, le RMS (donné par le logiciel en % pour les majeurs et pour les traces) représente l'écart-type qu'il y a entre les concentrations de référence et les concentrations calculées ($C_{ref} - C_{calc}$). Plus l'écart entre les concentrations de référence et les concentrations calculées est grand, plus l'erreur sur la droite sera grande. Un exemple du calcul du RMS pour une droite de calibration à partir de 3 standards est représenté par la figure IV.1.



$$RMS = \sqrt{\frac{1}{3-2} [(C_{ref1} - C_{calc1})^2 + (C_{ref2} - C_{calc2})^2 + (C_{ref3} - C_{calc3})^2]}$$

Figure IV.1 : représentation graphique du calcul du RMS – exemple sur 3 standards

Le RMS a été utilisé afin de vérifier la précision des droites d'étalonnage.

La régression de l'application « solsreunion »

Une fois les standards analysés, un important travail concernant l'affinage des droites d'étalonnage et concernant le choix de standards à utiliser a été réalisé. Tout d'abord, afin d'avoir une précision maximale dans le cas des traces, les bruits de fonds ont été soustraits aux intensités brutes détectées.

De plus, bien que les effets de matrice soient amoindris dans le cas d'analyse de perles (dilution des éléments dans le borate), elles ne sont pas négligeables. En effet, une partie des rayonnements émis par chacun des éléments a une probabilité d'être réabsorbés par d'autres éléments (probabilité liée à la proportion de chacun des éléments dans la matrice) entraînant une perte en énergie détectée et donc une diminution de la précision. Etant données que les traces sont présentes en faible quantité, elles ne participent pas aux effets de matrice. Les intensités émises pour chaque élément ont été corrigées uniquement pour les effets liés aux principaux majeurs (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 et TiO_2). Cette opération a été réalisée directement sur SuperQ.

Finalement, les points aberrants (en dehors du nuage de points) et les points hors gamme, pouvant augmenter les erreurs sur les droites d'étalonnage ont été systématiquement exclus de la régression.

Afin d'illustrer ces corrections, les droites d'étalonnage obtenues pour Ni selon les différents types de corrections appliquées sont présentées ci-dessous.

Tout d'abord, la droite d'étalonnage obtenue directement à partir de tous les standards (série GSS, Sol 958, Sol 990, et la série de roches et minéraux : SARM) (Figure IV.2). Le RMS obtenu est de 44,4 ppm (0,00444%).

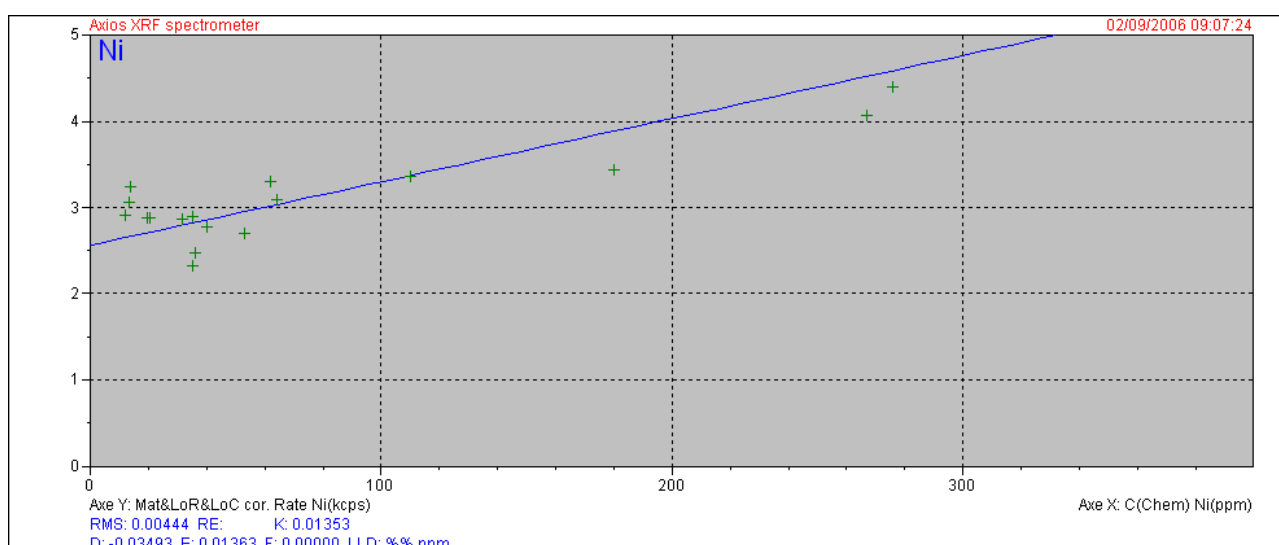


Figure IV.2 : étalonnage du Ni sans correction et avec tous les standards.

Etant donné que les standards de roches et minéraux présentent des matrices très différentes des échantillons que nous voulions analysés, ils ont été exclus de la calibration (Figure IV.3). Le RMS ainsi obtenu est de 29,5 ppm.

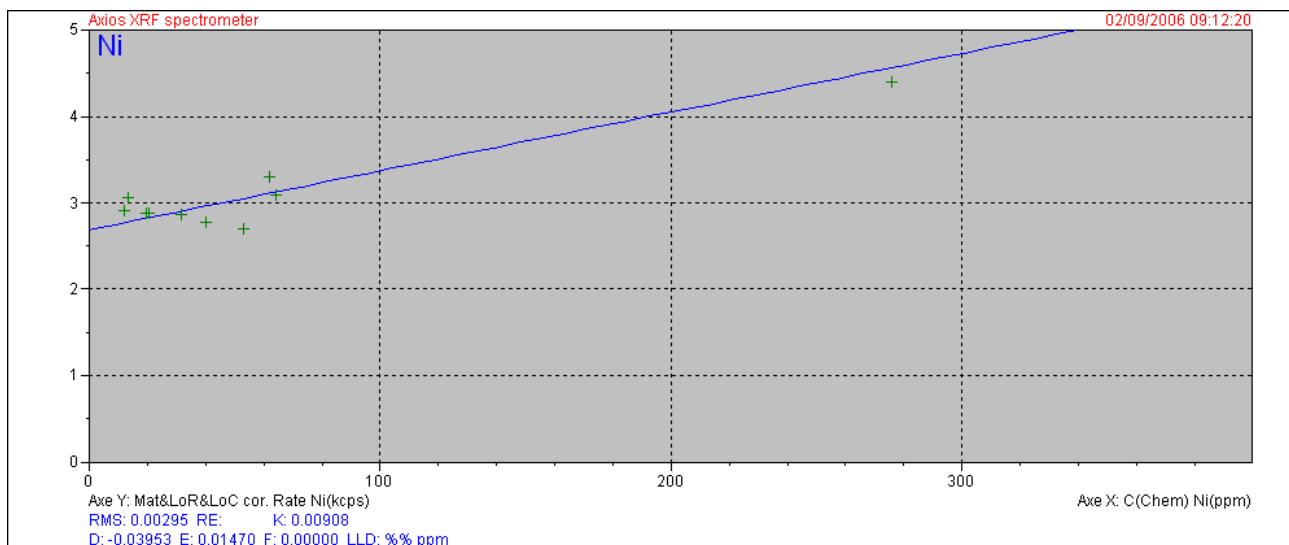


Figure IV.3 : étalonnage du Ni sans correction et avec uniquement les standards de sol

Ensuite, la correction du bruit de fond est apporté (Figure IV.4) puis la correction des effets de matrice (Figure IV.5).

Les RMS en résultant sont 11,2 et 10,5 ppm respectivement.

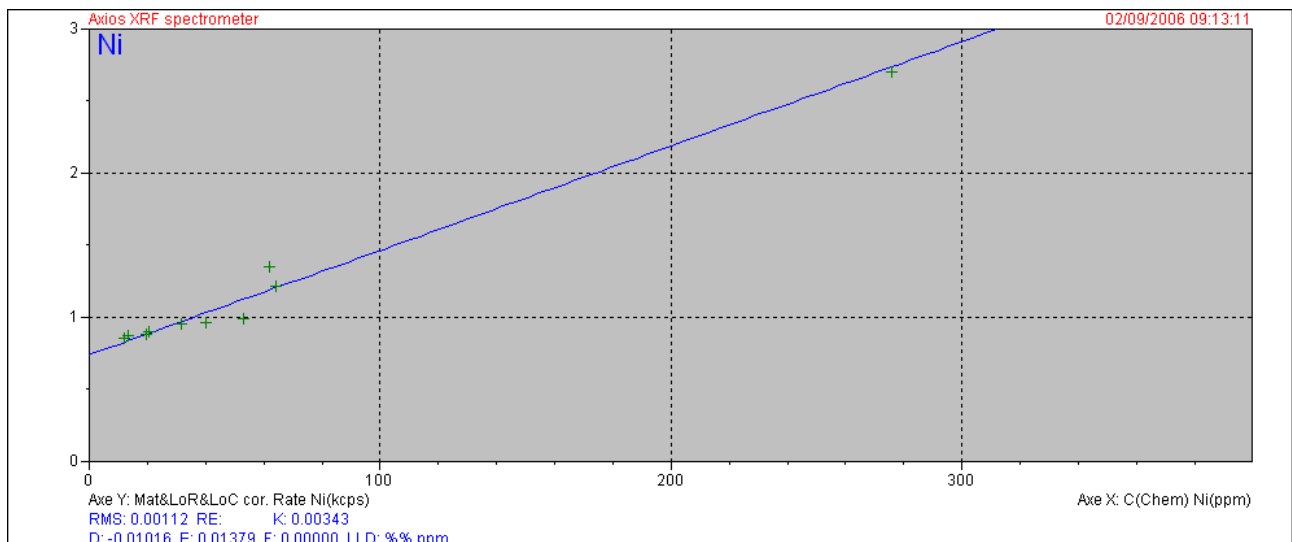


Figure IV.4 : étalonnage du Ni avec correction du bruit de fond et avec uniquement les standards d sol

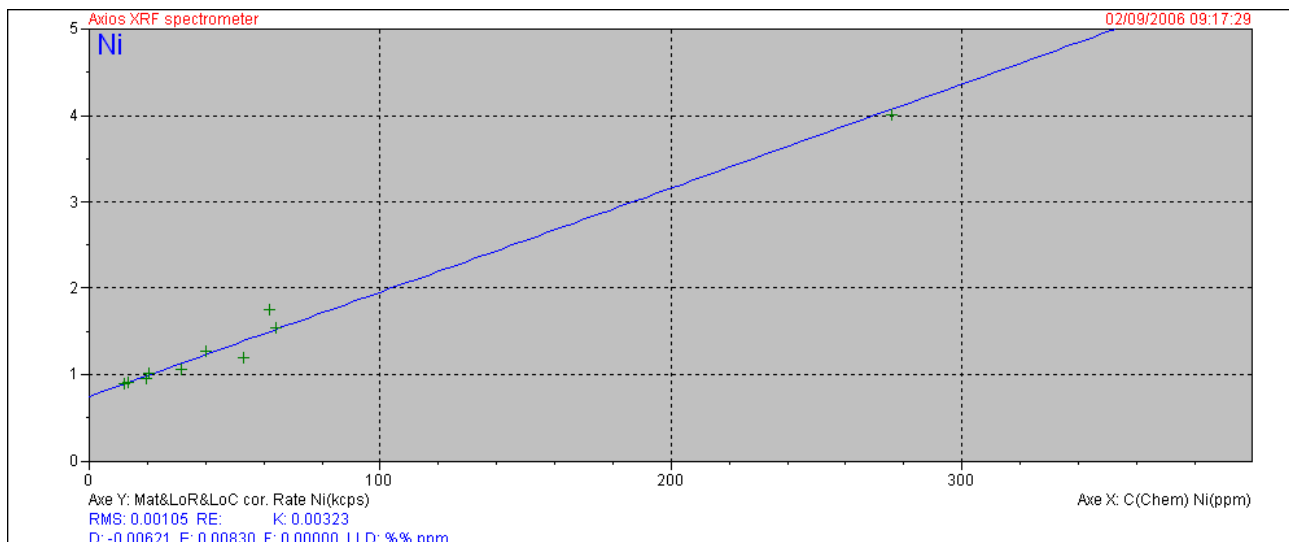


Figure IV.5 : étalonnage du Ni avec correction du bruit de fond et des effets de matrice avec uniquement les standards de sol

Etant donné que le sol 990 a été exclu des droites d'étalonnage pour plusieurs autres éléments car il était très souvent aberrant, nous avons décidé de le retirer complètement de la liste des standards. Sol 958 appartenant au même type de sol que sol 990 (et du fait qu'en le retirant le RMS en était très fortement diminué) il a lui aussi été retiré de la calibration (Figure IV.6). Le RMS obtenu est de 7,2 ppm.

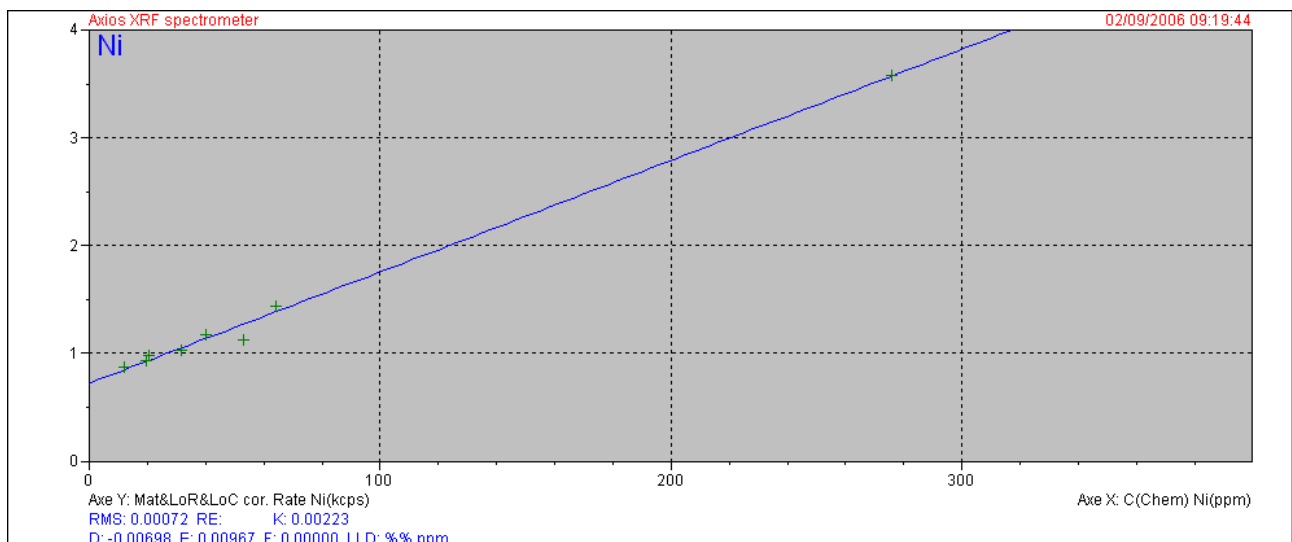


Figure IV.6 : étalonnage du Ni avec correction du bruit de fond et des effets de matrice avec uniquement les standards la série

GSS

Pour toute les calibrations, le sol GSS-6 présentait des variations significatives et sortait systématiquement de la tendance affichée par les autres sols de la série GSS. Ceci est sûrement due au fait que durant la phase de refroidissement des perles, la perle de ce sol se cassait systématiquement. La perle pour ce sol a donc été préparée en multipliant par 2 les quantités de fondant et sol de sorte à avoir une perle 2 fois plus épaisse et donc plus solide. La perle ainsi obtenue ne rentrait pas dans le protocole suivi pour les autres perles. De plus, voyant que ce standards se

distinguait des autres, il a été exclu de toutes les calibrations. La droite d'étalonnage finalement obtenue pour Ni est présentée dans la Figure IV.6. Après toutes ces corrections, le RMS obtenu est 2,6 ppm.

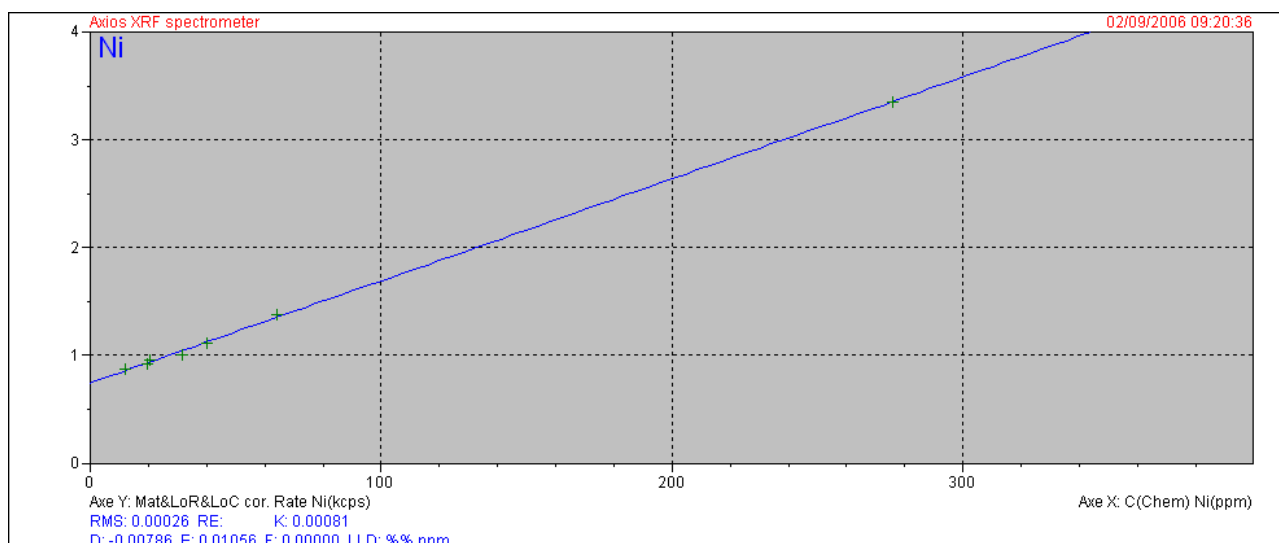


Figure IV.5 : étalonnage du Ni avec correction du bruit de fond, des effets de matrice avec uniquement les standards la série GSS excepté le sol GSS-6

Ces démarches ont été appliquées pour tous les éléments de manière la plus logique possible. Les paramètres de régression obtenus pour chaque élément sont présentés dans le tableau IV.1.

composé	D	E	RMS (%)
SiO ₂	-0.30490	0.10096	0.29602
Al ₂ O ₃	-0.21404	0.09958	0.17218
Fe ₂ O ₃	0.02011	0.02582	0.09039
MnO	-0.02273	0.01163	0.00619
MgO	-0.10427	0.08520	0.03224
CaO	0.05080	0.09870	0.03430
Na ₂ O	-0.16090	0.20095	0.11423
K ₂ O	-0.06296	0.12404	0.08919
TiO ₂	-0.02294	0.04350	0.00913
P ₂ O ₅	-0.06425	0.03020	0.00511
Cr	-0.00078	0.01206	0.00032
Cu	-0.00505	0.00948	0.00029
Ni	-0.00786	0.01056	0.00026
Pb	0.00066	0.00177	0.00104
Zn	-0.00007	0.00274	0.00022

Tableau IV.1: les paramètres de la régression calculés par le logiciel superQ pour chaque élément

Bien que tout soit mis en place pour essayer de les minimiser, les erreurs sont inévitables dans toutes les méthodes d'analyse. Dans le cas de l'application de la fluorescence X pour la détermination de la teneur en ETM dans les sols, les erreurs peuvent survenir à chaque étapes de la méthode. Nous pouvons notamment citer les erreurs présentes durant la phase de préparation des échantillons (pesée et dilution dans le fondant, homogénéité de la perle, stabilité de la balance, habileté de l'opérateur, pureté des produits, conditions ambiantes, etc), durant la phase d'analyse (stabilité de la fluorescence X, réglage du détecteur, conditions ambiantes, etc) mais aussi durant le comptage lors de la détection. De manière à valider nos résultats ces erreurs ont été prise en compte et les incertitudes de chaque phase de la méthode ont été estimées.

Rappelons que l'incertitude totale (σ_{totale}) prend en compte les incertitudes sur la préparation des échantillons ($\sigma_{\text{échantillon}}$), sur l'analyse proprement dite (incertitude aléatoire de l'appareil : σ_{appareil}) et sur l'erreur de comptage (σ_{ECS}). Elle est calculée selon l'équation :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sqrt{\sigma_{\text{échantillon}}^2 + \sigma_{\text{appareil}}^2 + \sigma_{\text{ECS}}^2}$$

Incertitude liée à la préparation des échantillons ($\sigma_{\text{échantillon}}$)

L'incertitude sur la préparation des échantillons (ou fidélité de la préparation des échantillons) a été déduite du traitement statistique des résultats de 6 analyses de 6 perles provenant d'un même échantillon de sol (PaL 0-2). Les écarts autour de la moyenne sont attribuées principalement aux incertitudes sur la préparation des échantillons (l'indissociable incertitude de l'appareil étant supposé relativement négligeable). Etant donné que l'analyse statistique est basée sur un nombre restreint de valeurs (6) un coefficient de correction de 1,3 est appliqué. Il est reconnu que dans le domaine des mesures et analyses, l'écart-type correspond à l'incertitude-type. Ainsi, l'incertitude sur la préparation des échantillons ($\sigma_{\text{échantillon}}$) correspond à 1,3 fois l'écart-type. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V-1.

Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
PAL 0-2	18,59	28,06	21,69	0,50	0,64	0,47	0,08	0,33	4,01	0,90	226	74,8	99,4	17,7	230,3
PAL 0-2	18,62	28,17	21,66	0,51	0,71	0,47	0,59	0,36	4,02	0,91	237	77,4	100,3	17,6	229,7
PAL 0-2	18,58	28,03	21,70	0,50	0,66	0,47	0,15	0,33	4,01	0,90	231	73,0	98,7	15,8	230,9
PAL 0-2	18,73	28,17	21,65	0,50	0,70	0,48	0,11	0,33	4,05	0,89	236	74,7	108,7	17,4	229,5
PAL 0-2	18,66	28,17	21,72	0,51	0,64	0,46	0,08	0,34	4,02	0,90	264	74,8	98,7	16,4	230,4
PAL 0-2	18,52	28,22	21,54	0,50	0,68	0,47	0,13	0,34	3,97	0,89	227	75,8	102,6	15,3	226,9
moyenne	18,62	28,14	21,66	0,50	0,67	0,47	0,19	0,34	4,01	0,90	237	75,1	101,4	16,7	229,6
écart-type	0,07	0,07	0,06	0,01	0,03	0,01	0,20	0,01	0,03	0,01	14	1,5	3,9	1,0	1,4
$\sigma_{\text{échantillon}}$ écart-type*1,3	0,09	0,10	0,08	0,01	0,04	0,01	0,26	0,02	0,03	0,01	18	1,9	5,0	1,3	1,9

Tableau V-1 : résultats des 6 analyses de 6 perles de l'échantillon PaL 0-2 et détermination de l'incertitude due à la préparation des échantillons

Incertitude aléatoire de l'appareil (σ_{appareil})

L'incertitude aléatoire de l'appareil (ou fidélité de l'appareil) a été déduite du traitement statistique (moyenne et écart-type) des résultats de 30 analyses d'une même perle (PaL 0-2). Les écarts autour de la moyenne sont attribués

uniquement aux fluctuations de l'appareil et σ_{appareil} correspond à l'écart-type. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V-2.

Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
PAL 0-2	18,64	28,13	21,73	0,50	0,64	0,460	0,080	0,330	4,01	0,910	265	76	98	16,7	231
PAL 0-2	18,52	28,22	21,54	0,50	0,68	0,470	0,130	0,340	3,97	0,890	227	76	103	15,3	227
PAL 0-2	18,55	28,19	21,53	0,50	0,68	0,480	0,130	0,330	3,98	0,890	228	79	104	15,7	227
PAL 0-2	18,49	28,15	21,55	0,50	0,70	0,490	0,120	0,330	3,98	0,890	228	74	102	15,4	226
PAL 0-2	18,51	28,19	21,55	0,50	0,69	0,480	0,120	0,330	3,96	0,890	225	81	101	16,3	227
PAL 0-2	18,54	28,19	21,52	0,50	0,69	0,470	0,120	0,330	3,98	0,890	228	76	102	14,6	227
PAL 0-2	18,55	28,16	21,54	0,50	0,68	0,470	0,120	0,330	3,98	0,890	224	77	103	14,6	227
PAL 0-2	18,51	28,21	21,54	0,50	0,68	0,480	0,130	0,330	3,98	0,890	228	81	102	15,9	226
PAL 0-2	18,51	28,18	21,54	0,50	0,69	0,480	0,130	0,330	3,98	0,890	225	79	102	15,5	226
PAL 0-2	18,53	28,16	21,54	0,50	0,68	0,480	0,130	0,340	3,96	0,900	226	76	102	15,8	227
PAL 0-2	18,49	28,16	21,54	0,50	0,68	0,480	0,120	0,330	3,96	0,900	227	77	103	14,7	226
PAL 0-2	18,53	28,13	21,56	0,50	0,68	0,480	0,120	0,330	3,98	0,890	230	74	102	17,2	227
PAL 0-2	18,51	28,12	21,53	0,50	0,69	0,480	0,120	0,330	3,98	0,890	227	75	104	16,5	226
PAL 0-2	18,51	28,17	21,52	0,50	0,68	0,480	0,120	0,320	3,98	0,900	227	77	102	14,5	227
PAL 0-2	18,48	28,13	21,54	0,50	0,67	0,470	0,130	0,320	3,97	0,890	227	75	102	16,2	226
PAL 0-2	18,52	28,14	21,54	0,50	0,69	0,480	0,120	0,320	3,97	0,880	225	79	102	14,1	226
PAL 0-2	18,53	28,15	21,54	0,50	0,69	0,480	0,120	0,330	3,98	0,890	228	79	101	16,8	227
PAL 0-2	18,51	28,16	21,55	0,50	0,67	0,470	0,120	0,330	3,97	0,890	225	78	101	15,8	226
PAL 0-2	18,51	28,19	21,54	0,50	0,67	0,470	0,120	0,330	3,98	0,890	227	80	103	15,3	226
PAL 0-2	18,51	28,15	21,54	0,50	0,68	0,480	0,120	0,330	3,96	0,890	224	80	103	15,5	227
PAL 0-2	18,49	28,15	21,55	0,50	0,68	0,470	0,120	0,330	3,97	0,900	227	78	101	15,5	226
PAL 0-2	18,50	28,17	21,53	0,50	0,69	0,480	0,120	0,330	3,99	0,890	227	76	103	15,0	226
PAL 0-2	18,51	28,16	21,54	0,50	0,69	0,480	0,130	0,330	3,97	0,900	229	80	103	15,8	226
PAL 0-2	18,50	28,13	21,54	0,50	0,69	0,480	0,120	0,330	3,96	0,900	226	78	103	16,5	227
PAL 0-2	18,50	28,14	21,54	0,50	0,68	0,470	0,120	0,330	3,97	0,900	225	80	101	15,9	226
PAL 0-2	18,51	28,18	21,53	0,50	0,69	0,470	0,120	0,320	3,98	0,890	227	74	102	16,2	225
PAL 0-2	18,50	28,14	21,55	0,50	0,68	0,480	0,120	0,330	3,96	0,890	229	79	102	15,3	226
PAL 0-2	18,47	28,09	21,54	0,50	0,68	0,470	0,130	0,340	3,97	0,890	226	80	103	15,5	226
PAL 0-2	18,49	28,14	21,55	0,50	0,67	0,480	0,120	0,340	3,98	0,890	224	77	102	16,5	226
PAL 0-2	18,49	28,09	21,55	0,50	0,68	0,470	0,120	0,330	3,98	0,890	226	76	101	16,0	226
PAL 0-2	18,46	28,10	21,54	0,50	0,69	0,480	0,110	0,330	3,96	0,900	227	73	102	16,3	226
moyenne	18,51	28,15	21,55	0,50	0,68	0,476	0,121	0,330	3,97	0,893	228	77	102	15,7	226
σ_{appareil} écart-type	0,03	0,03	0,04	0,00	0,01	0,006	0,009	0,005	0,01	0,006	7	2	1	0,7	1

Tableau V-2 : résultats des 30 analyses de la même perle de l'échantillon PaL 0-2 et détermination de l'incertitude aléatoire de l'appareil

La figure V-1 représente graphiquement un exemple de détermination de l'incertitude aléatoire de l'appareil et de l'incertitude attribué à la préparation des échantillons à partir de 8 analyses.

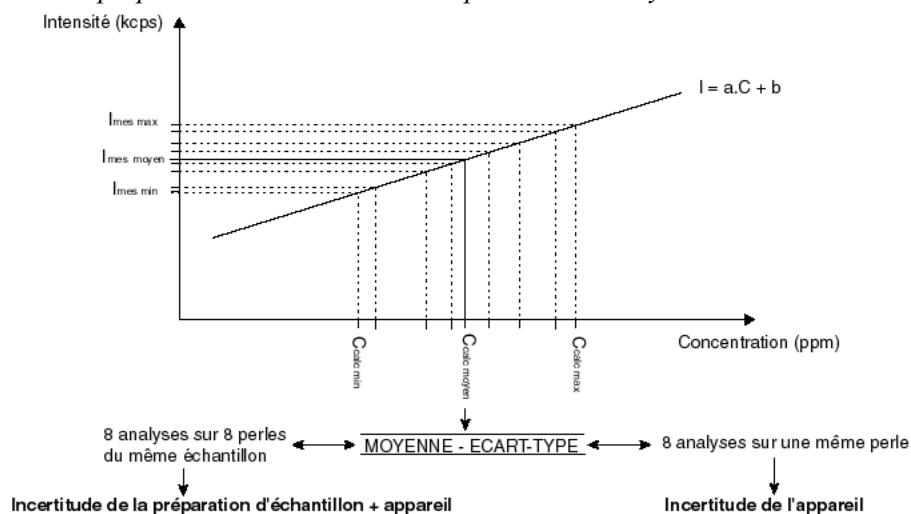


Figure V-1 : représentation schématique d'un exemple de détermination des incertitudes sur l'appareil et sur la préparation des échantillons à partir de 8 analyses

Incertitude sur la détection lors du comptage (σ_{ECS})

L'incertitude sur le comptage est directement donné par l'appareil qui la calcule à partir du temps de comptage (t),

de l'intensité (I) et selon l'équation : $ECS = \frac{1}{\sqrt{I.t}}$

Le σ_{ECS} est ensuite déterminé en relation avec les concentrations (C) selon l'équation : $\sigma_{ECS} = ECS.C$

Etant donnée que le temps n'était pas un facteur limitant dans ces analyses, le temps de comptage a été déterminé de telle sorte que l'erreur sur le comptage soit minimum.

Incertitude totale (σ_{totale})

Afin d'illustrer les proportions de chaque incertitude dans l'incertitude totale, l'incertitude totale moyenne a été calculée à partir de l'incertitude moyenne sur l'erreur de comptage (tableau V-3).

Element	σ_{CSE} moyen	$\sigma_{appareil}$	σ_{perte}	σ_{total} moyen
SiO2	0,015	0,031	0,094	0,100
Al2O3	0,019	0,032	0,096	0,103
Fe2O3	0,007	0,035	0,083	0,091
MnO	0,005	0,000	0,007	0,008
MgO	0,008	0,011	0,039	0,041
CaO	0,004	0,006	0,008	0,011
Na2O	0,003	0,009	0,257	0,257
K2O	0,003	0,005	0,015	0,016
TiO2	0,007	0,011	0,034	0,036
P2O5	0,003	0,006	0,010	0,012
Cr	0,303	7,111	18,320	19,654
Cu	0,329	2,246	1,886	2,952
Ni	0,164	1,156	5,019	5,153
Pb	0,065	0,740	1,321	1,515
Zn	0,128	1,047	1,850	2,130

Tableau V-3 : incertitude totale moyenne et valeur de chaque incertitude

Il est clair que parmi les 3 sources d'incertitude estimée, c'est l'incertitude sur la préparation des échantillons qui est prépondérante dans la valeur de l'incertitude totale. Excepté pour Cu où l'incertitude sur l'appareil est supérieure aux incertitudes sur la préparation des échantillons, c'est toujours la préparation sur les échantillons qui fixe l'ordre de grandeur de l'incertitude totale. L'incertitude sur le comptage est relativement faible et influe très faiblement sur l'incertitude totale contrairement à ce que les concepteurs de la machine signalaient. Cela est peut-être du à ce que dans notre étude, le facteur temps n'étant pas limitant, le temps de comptage pour chaque élément a été fixé relativement haut afin de diminuer les imprécisions (ce qui n'est pas le cas dans l'industrie).

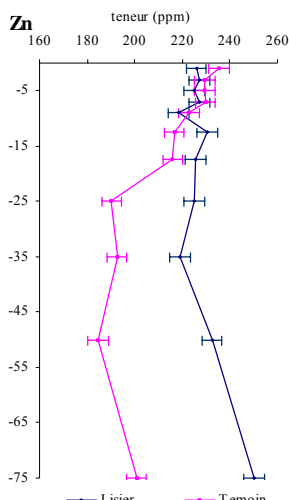
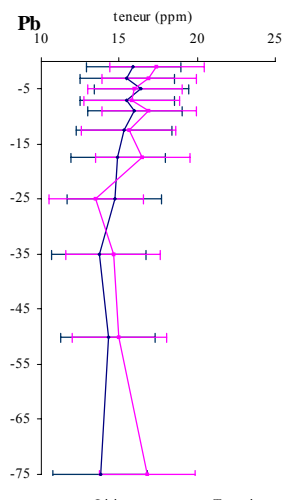
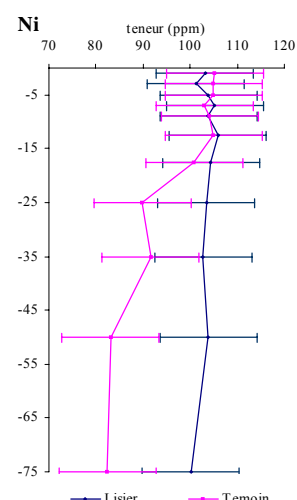
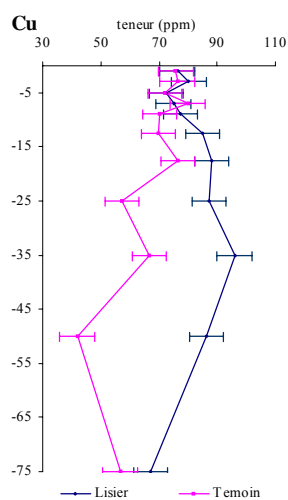
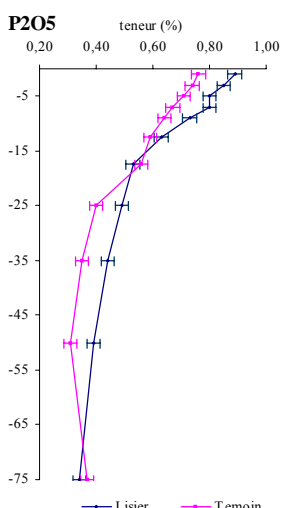
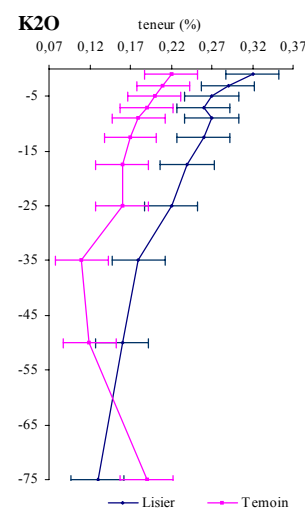
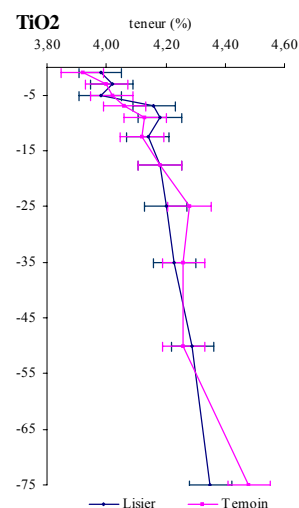
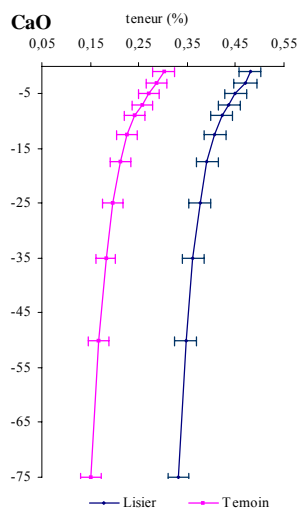
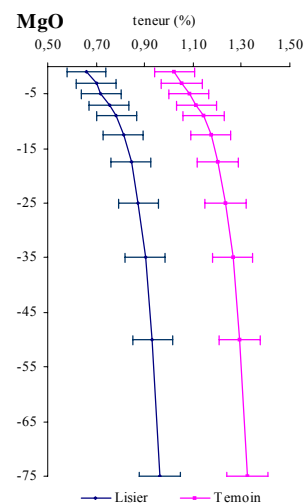
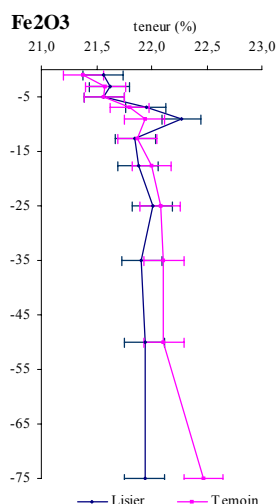
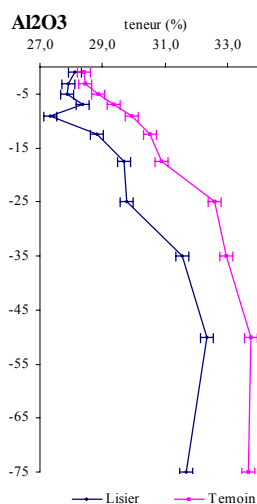
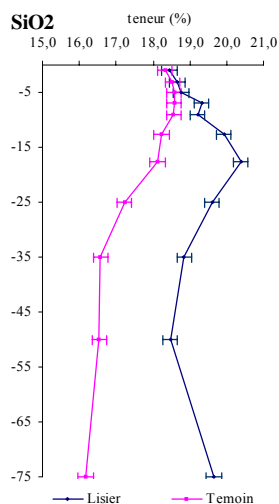
Dans le cas des analyses, les incertitudes totales ont été calculées pour tous les résultats et sont présentées dans les tableaux de résultats. Pour l'étude, les incertitudes sont exprimées dans un intervalle de confiance de 95,5% (+/- 2 écart-type).

ANNEXE VIII:

Résultats de l'étude des profils de sol

				MAJEURS (%)																			
	Echantillon	h (cm)	h moy (cm)	SiO2		Al2O3		Fe2O3		MnO		MgO		CaO		Na2O		K2O		TiO2		P2O5	
				C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur
LISIER	PaL 0/2	0-2	-1	18,4	0,2	28,1	0,2	21,6	0,2	0,50	0,01	0,66	0,08	0,48	0,02	0,1	0,5	0,32	0,03	3,98	0,07	0,89	0,02
	PaL 2/4	2-4	-3	18,7	0,2	27,9	0,2	21,6	0,2	0,51	0,01	0,70	0,08	0,47	0,02	0,1	0,5	0,29	0,03	4,02	0,07	0,85	0,02
	PaL 4/6	4-6	-5	18,8	0,2	27,9	0,2	21,6	0,2	0,51	0,01	0,72	0,08	0,45	0,02	0,1	0,5	0,27	0,03	3,98	0,07	0,80	0,02
	PaL 6/8	6-8	-7	19,3	0,2	28,4	0,2	22,0	0,2	0,52	0,01	0,75	0,08	0,44	0,02	0,1	0,5	0,26	0,03	4,16	0,07	0,80	0,02
	PaL 8/10	8-10	-9	19,2	0,2	27,3	0,2	22,3	0,2	0,52	0,01	0,78	0,08	0,42	0,02	0,2	0,5	0,27	0,03	4,18	0,07	0,73	0,02
	PaL 10/15	10-15	-12,5	19,9	0,2	28,8	0,2	21,9	0,2	0,53	0,01	0,81	0,08	0,41	0,02	0,1	0,5	0,26	0,03	4,14	0,07	0,63	0,02
	PaL 15/20	15-20	-17,5	20,4	0,2	29,7	0,2	21,9	0,2	0,53	0,01	0,84	0,08	0,39	0,02	0,1	0,5	0,24	0,03	4,18	0,07	0,53	0,02
	PaL 20/30	20-30	-25	19,6	0,2	29,8	0,2	22,0	0,2	0,54	0,01	0,87	0,08	0,38	0,02	0,1	0,5	0,22	0,03	4,20	0,07	0,49	0,02
	PaL 30/40	30-40	-35	18,9	0,2	31,6	0,2	21,9	0,2	0,54	0,01	0,90	0,08	0,36	0,02	0,1	0,5	0,18	0,03	4,23	0,07	0,44	0,02
	PaL 40/60	40-60	-50	18,5	0,2	32,3	0,2	21,9	0,2	0,55	0,01	0,93	0,08	0,35	0,02	0,1	0,5	0,16	0,03	4,29	0,07	0,39	0,02
PaL 60/90	60-90	-75	19,7	0,2	31,7	0,2	21,9	0,2	0,55	0,01	0,96	0,08	0,33	0,02	0,0	0,5	0,13	0,03	4,35	0,07	0,34	0,02	
TEMOIN	PaT 0/2	0-2	-1	18,3	0,2	28,4	0,2	21,4	0,2	0,56	0,01	1,02	0,08	0,30	0,02	0,1	0,5	0,22	0,03	3,92	0,07	0,76	0,02
	PaT 2/4	2-4	-3	18,5	0,2	28,5	0,2	21,6	0,2	0,57	0,01	1,05	0,08	0,29	0,02	0,1	0,5	0,21	0,03	4,00	0,07	0,74	0,02
	PaT 4/6	4-6	-5	18,6	0,2	28,9	0,2	21,6	0,2	0,57	0,01	1,08	0,08	0,27	0,02	0,1	0,5	0,20	0,03	4,02	0,07	0,71	0,02
	PaT 6/8	6-8	-7	18,6	0,2	29,4	0,2	21,8	0,2	0,58	0,01	1,11	0,08	0,26	0,02	0,1	0,5	0,19	0,03	4,06	0,07	0,67	0,02
	PaT 8/10	8-10	-9	18,6	0,2	30,0	0,2	21,9	0,2	0,58	0,01	1,14	0,08	0,24	0,02	0,1	0,5	0,18	0,03	4,13	0,07	0,64	0,02
	PaT 10/15	10-15	-12,5	18,2	0,2	30,5	0,2	21,9	0,2	0,59	0,01	1,17	0,08	0,23	0,02	0,1	0,5	0,17	0,03	4,12	0,07	0,59	0,02
	PaT 15/20	15-20	-17,5	18,1	0,2	30,9	0,2	22,0	0,2	0,59	0,01	1,20	0,08	0,21	0,02	0,1	0,5	0,16	0,03	4,18	0,07	0,56	0,02
	PaT 20/30	20-30	-25	17,2	0,2	32,6	0,2	22,1	0,2	0,60	0,01	1,23	0,08	0,20	0,02	0,6	0,5	0,16	0,03	4,28	0,07	0,40	0,02
	PaT 30/40	30-40	-35	16,6	0,2	33,0	0,2	22,1	0,2	0,60	0,01	1,26	0,08	0,18	0,02	0,2	0,5	0,11	0,03	4,26	0,07	0,35	0,02
	PaT 40/60	40-60	-50	16,5	0,2	33,8	0,2	22,1	0,2	0,61	0,01	1,29	0,09	0,17	0,02	0,4	0,5	0,12	0,03	4,26	0,07	0,31	0,02
PaT 60/90	60-90	-75	16,2	0,2	33,7	0,2	22,5	0,2	0,61	0,01	1,32	0,09	0,15	0,02	2,3	0,5	0,19	0,03	4,48	0,07	0,37	0,02	

				TRACES (ppm)									
	Echantillon n	h (cm)	h moy (cm)	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
				C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur	C	erreur
LISIÉR	PaL 0/2	0-2	-1	227	39	76	6	103	10	16	3	226	4
	PaL 2/4	2-4	-3	249	39	80	6	101	10	16	3	227	4
	PaL 4/6	4-6	-5	243	39	73	6	104	10	16	3	225	4
	PaL 6/8	6-8	-7	250	39	75	6	105	10	16	3	227	4
	PaL 8/10	8-10	-9	249	39	77	6	104	10	16	3	219	4
	PaL 10/15	10-15	-12,5	258	39	85	6	106	10	15	3	231	4
	PaL 15/20	15-20	-17,5	236	39	88	6	104	10	15	3	226	4
	PaL 20/30	20-30	-25	252	39	87	6	104	10	15	3	225	4
	PaL 30/40	30-40	-35	254	39	96	6	103	10	14	3	219	4
	PaL 40/60	40-60	-50	245	39	86	6	104	10	14	3	233	4
PaL 60/90	60-90	-75	269	39	67	6	100	10	14	3	250	4	
TEMOIN	PaT 0/2	0-2	-1	230	39	76	6	105	10	17	3	235	4
	PaT 2/4	2-4	-3	252	39	76	6	105	10	17	3	230	4
	PaT 4/6	4-6	-5	241	39	72	6	105	10	16	3	230	4
	PaT 6/8	6-8	-7	249	39	80	6	103	10	16	3	230	4
	PaT 8/10	8-10	-9	265	39	70	6	104	10	17	3	223	4
	PaT 10/15	10-15	-12,5	264	39	70	6	105	10	16	3	217	4
	PaT 15/20	15-20	-17,5	264	39	77	6	101	10	17	3	216	4
	PaT 20/30	20-30	-25	236	39	57	6	90	10	14	3	190	4
	PaT 30/40	30-40	-35	241	39	67	6	92	10	15	3	193	4
	PaT 40/60	40-60	-50	258	39	42	6	83	10	15	3	185	4
PaT 60/90	60-90	-75	235	39	57	6	82	10	17	3	201	4	



ANNEXE IX: Tableaux de résultats de l'étude de la variabilité spatiale en surface

Tableau IX-1 : résultats de la variabilité spatiale pour la parcelle Lisier

		MAJEURS								TRACES			
		SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	P2O5	Cu	Ni	Zn	Pb
LISIER	LA1	19,6	29,5	21,9	0,7	0,4	0,22	4,18	0,62	78	107	250	15
	LB1	19,5	27,7	21,9	0,9	0,4	0,23	4,07	0,65	82	118	232	14
	LC1	19,3	28,6	21,9	0,7	0,3	0,25	4,12	0,66	90	108	231	14
	LD1	17,7	30,6	22,1	0,8	0,4	0,21	4,17	0,56	90	100	228	17
	LA2	19,5	28,6	21,9	0,7	0,4	0,23	4,13	0,64	78	109	237	16
	LB2	19,8	28,4	22,0	0,8	0,5	0,29	4,19	0,73	77	104	245	16
	LC2	20,2	28,5	22,5	0,7	0,4	0,23	4,18	0,63	87	111	244	16
	LD2	19,9	28,9	21,8	0,7	0,4	0,23	4,12	0,70	83	110	235	14
	LA3	19,3	28,5	21,9	0,7	0,5	0,24	4,12	0,80	72	103	245	17
	LB3	19,1	28,3	21,7	0,7	0,6	0,26	4,07	0,86	76	101	231	16
	LC3	19,0	27,7	21,7	0,7	0,5	0,23	4,02	0,77	73	100	228	14
	LD3	19,2	28,3	21,8	0,7	0,5	0,22	4,06	0,79	73	101	232	16
	LA4	18,5	29,1	21,7	0,7	0,5	0,29	4,01	0,72	73	108	229	15
	LB4	19,4	28,1	21,8	0,7	0,5	0,31	4,08	0,72	84	102	233	14
	LC4	19,4	28,4	21,7	0,7	0,5	0,31	4,07	0,81	82	110	242	14
	LD4	20,2	28,2	21,9	0,8	0,6	0,30	4,22	0,75	85	103	239	15
	LB5	19,3	28,1	21,6	0,7	0,6	0,29	4,06	0,76	81	104	233	16
	LC5	18,7	27,9	21,5	0,7	0,7	0,29	4,01	0,80	73	101	227	15
	LD5	17,8	26,3	22,6	0,7	0,5	0,27	4,15	0,75	77	106	238	16
	LC6	19,4	28,3	21,6	0,8	0,7	0,27	4,10	0,80	75	100	245	15
	LD6	19,2	27,5	21,9	1,0	0,6	0,32	4,13	0,79	68	103	244	16
Moyenne		19,2	28,3	21,9	0,7	0,5	0,26	4,11	0,73	79	105	237	15
Ecart-type		0,6	0,8	0,3	0,1	0,1	0,04	0,06	0,08	6	5	7	1
Médiane		19,3	28,3	21,9	0,7	0,5	0,26	4,12	0,75	77,9	103,6	234,7	15,2
Maximum		20,2	30,6	22,6	1,0	0,7	0,32	4,22	0,86	90,2	117,7	249,9	17,4
Minimum		17,7	26,3	21,5	0,7	0,3	0,21	4,01	0,56	67,8	99,9	227,0	13,7
1er quartile		19,1	28,1	21,7	0,7	0,4	0,2	4,1	0,7	73,4	101,3	231,0	14,4
3ème quartile		19,5	28,6	21,9	0,8	0,6	0,3	4,2	0,8	82,9	108,3	243,7	15,9
Coef variation (%)		3,3	2,9	1,2	11,5	19,8	13,43	1,47	10,62	7,7	4,4	2,9	6,4

Tableau IX-2 : résultats de la variabilité spatiale pour la parcelle Témoin

		MAJEURS								TRACES			
		SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	P2O5	Cu	Ni	Zn	Pb
TEMOIN	TF1	18,2	30,8	21,9	0,6	0,4	0,26	4,16	0,6	76	101	217	15
	TE1	17,6	30,7	21,8	0,7	0,3	0,18	4,09	0,6	65	100	216	16
	TD1	18,4	30,5	21,3	0,8	0,3	0,21	4,04	0,5	65	98	217	16
	TC1	19,4	29,7	22,3	0,6	0,5	0,20	4,22	0,5	61	104	224	17
	TB1	18,9	29,6	21,9	0,7	0,4	0,19	4,15	0,6	78	109	244	17
	TA1	20,0	29,1	22,1	0,7	0,4	0,21	4,24	0,7	75	108	241	17
	TD2	19,2	30,0	21,2	0,8	0,4	0,23	4,02	0,6	70	105	223	16
	TC2	19,3	29,1	22,0	0,8	0,3	0,19	4,12	0,6	69	108	230	18
	TB2	19,0	29,7	21,7	0,7	0,3	0,19	4,10	0,7	82	109	228	15
	TA2	19,9	29,2	22,0	0,6	0,3	0,22	4,20	0,6	77	107	246	17
	TC3	19,1	29,1	21,7	0,7	0,4	0,22	4,09	0,7	75	108	245	17
	TB3	19,5	29,0	21,9	0,7	0,5	0,22	4,15	0,8	77	104	246	19
	TA3	19,5	28,2	21,6	0,6	0,5	0,21	4,01	0,8	76	110	248	18
	TB4	18,8	28,4	21,5	0,7	0,6	0,26	4,00	0,8	74	101	232	17
	TA4	19,5	28,6	21,7	0,7	0,6	0,28	4,09	0,9	75	105	240	17
Moyenne		19,1	29,4	21,8	0,7	0,4	0,22	4,11	0,6	73	105	233	17
Ecart-type		0,6	0,8	0,3	0,1	0,1	0,03	0,08	0,1	6	4	12	1
Médiane		19,2	29,2	21,8	0,7	0,4	0,21	4,10	0,6	75	105	232	17
Maximum		20,0	30,8	22,3	0,8	0,6	0,28	4,24	0,9	82	110	248	19
Minimum		17,6	28,2	21,2	0,6	0,3	0,18	4,00	0,5	61	98	216	15
1er quartile		18,9	29,0	21,6	0,6	0,3	0,2	4,1	0,6	69,6	102,6	223,8	16,0
3ème quartile		19,5	29,8	22,0	0,7	0,5	0,2	4,2	0,7	76,4	108,0	244,3	17,4
Coef variation (%)		3,3	2,7	1,3	10,1	27,9	13,34	1,83	17,6	8	4	5	7

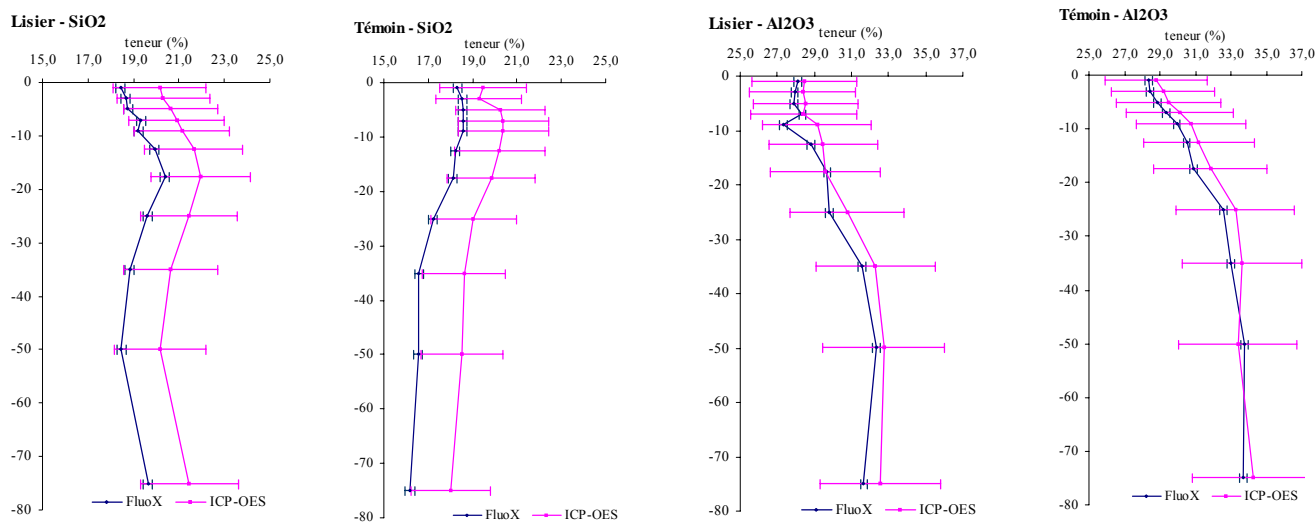
ANNEXE X:

Validation de la fluorescence X par ICP-OES

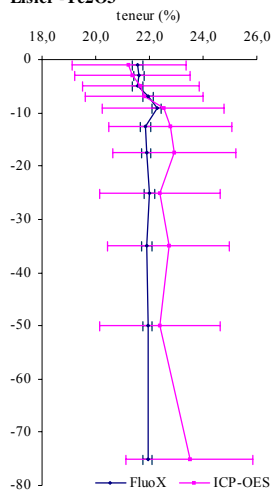
Tableaux de résultats obtenus par ICP-OES

			SiO2		Al2O3		Fe2O3		MnO		Cu		Zn		Ni		Cr	
			C %	erreur	C %	erreur	C %	erreur	%	erreur	mg/kg	erreur	mg/kg	erreur	mg/kg	erreur	mg/kg	erreur
TEMOIN	1	Col T 0-2	19,48	1,95	28,77	2,88	20,86	2,09	0,52	0,05	80,17	8,02	257,59	25,76	95,87	9,59	128,48	12,85
	2	Col T 2-4	19,30	1,93	29,20	2,92	21,28	2,13	0,53	0,05	79,14	7,91	252,98	25,30	97,63	9,76	153,30	15,33
	3	Col T 4-6	20,25	2,02	29,49	2,95	21,77	2,18	0,54	0,05	79,66	7,97	242,56	24,26	98,10	9,81	143,47	14,35
	4	Col T 6-8	20,37	2,04	30,12	3,01	22,79	2,28	0,56	0,06	86,38	8,64	243,83	24,38	101,37	10,14	140,46	14,05
	5	Col T 8-10	20,37	2,04	30,75	3,07	22,80	2,28	0,55	0,06	85,80	8,58	244,54	24,45	101,35	10,14	142,22	14,22
	6	Col T 10-15	20,22	2,02	31,20	3,12	22,48	2,25	0,56	0,06	89,03	8,90	233,99	23,40	99,36	9,94	143,92	14,39
	8	Col T 20-30	19,83	1,98	31,86	3,19	22,67	2,27	0,57	0,06	83,25	8,32	225,38	22,54	97,42	9,74	143,23	14,32
	7	Col T 15-20	19,05	1,90	33,26	3,33	22,96	2,30	0,52	0,05	68,49	6,85	211,41	21,14	91,37	9,14	148,64	14,86
	9	Col T 30-40	18,61	1,86	33,65	3,36	22,90	2,29	0,48	0,05	64,48	6,45	200,97	20,10	89,20	8,92	137,29	13,73
	10	Col T 40-60	18,51	1,85	33,39	3,34	22,65	2,26	0,36	0,04	45,21	4,52	197,15	19,72	79,87	7,99	141,61	14,16
	11	Col T 60-90	18,02	1,80	34,24	3,42	23,26	2,33	0,44	0,04	56,26	5,63	218,84	21,88	81,72	8,17	116,35	11,64
LISIER	12	Col L 0-2	20,15	2,01	28,45	2,85	21,24	2,12	0,54	0,05	87,31	8,73	242,00	24,20	95,66	9,57	144,37	14,44
	13	Col L 2-4	20,31	2,03	28,35	2,84	21,36	2,14	0,55	0,05	85,09	8,51	232,81	23,28	95,65	9,56	141,92	14,19
	14	Col L 4-6	20,62	2,06	28,52	2,85	21,67	2,17	0,57	0,06	95,52	9,55	241,29	24,13	96,29	9,63	141,98	14,20
	15	Col L 6-8	20,91	2,09	28,41	2,84	21,81	2,18	0,57	0,06	84,46	8,45	231,59	23,16	96,28	9,63	151,13	15,11
	16	Col L 8-10	21,12	2,11	29,14	2,91	22,51	2,25	0,59	0,06	88,74	8,87	238,23	23,82	102,10	10,21	137,66	13,77
	17	Col L 10-15	21,64	2,16	29,47	2,95	22,79	2,28	0,64	0,06	#####	10,04	270,87	27,09	104,41	10,44	146,40	14,64
	18	Col L 15-20	21,95	2,20	29,57	2,96	22,92	2,29	0,66	0,07	98,41	9,84	240,04	24,00	...	56,61	...	#####
	19	Col L 20-30	21,45	2,14	30,77	3,08	22,37	2,24	0,67	0,07	93,82	9,38	232,89	23,29	107,62	10,76	146,58	14,66
	20	Col L 30-40	20,62	2,06	32,29	3,23	22,73	2,27	0,68	0,07	94,29	9,43	229,59	22,96	104,36	10,44	138,29	13,83
	21	Col L 40-60	20,17	2,02	32,75	3,27	22,40	2,24	0,64	0,06	88,14	8,81	240,06	24,01	102,64	10,26	125,87	12,59
	22	Col L 60-90	21,45	2,15	32,55	3,25	23,49	2,35	0,61	0,06	77,12	7,71	270,65	27,07	101,09	10,11	127,76	12,78

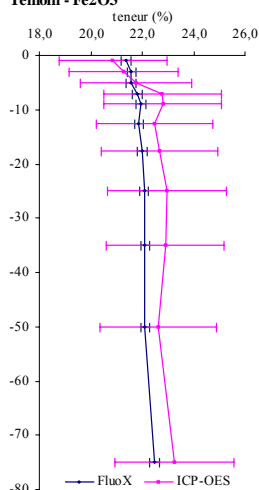
Profils de sol fluorescence X/ICP-OES



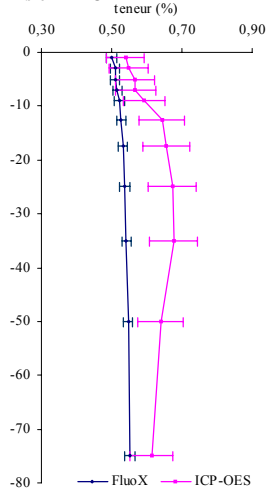
Lisier - Fe2O3



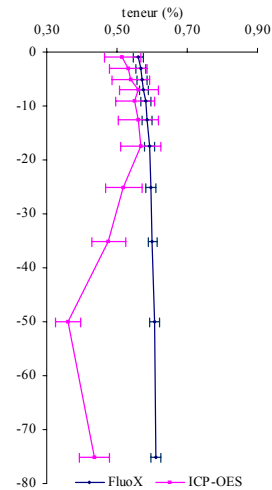
Témoïn - Fe2O3



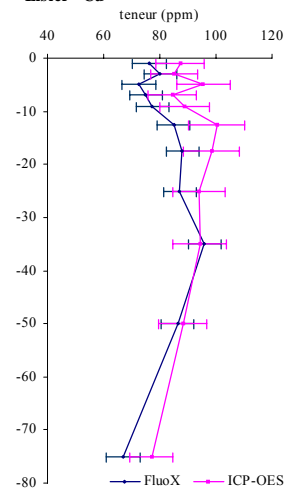
Lisier - MnO



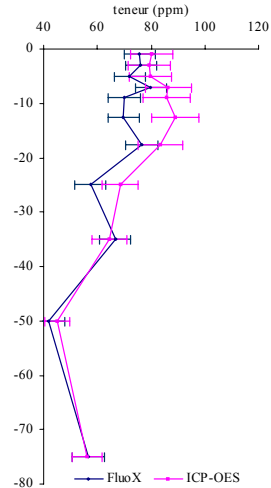
Témoïn - MnO



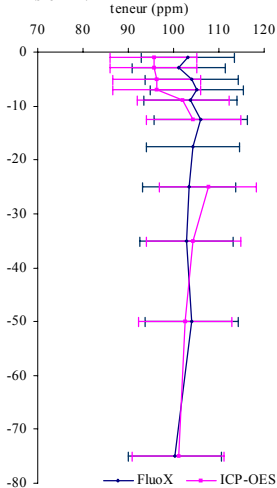
Lisier - Cu



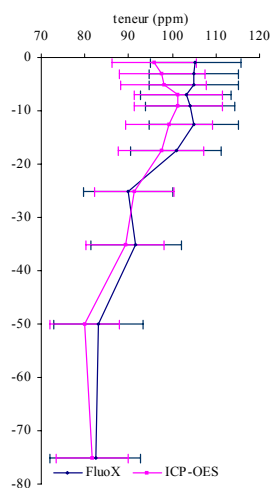
Témoïn - Cu



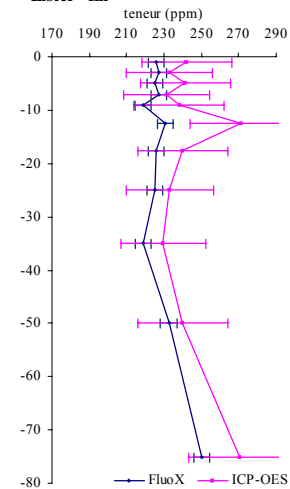
Lisier - Ni



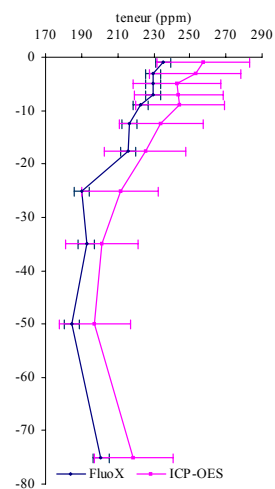
Témoïn - Ni



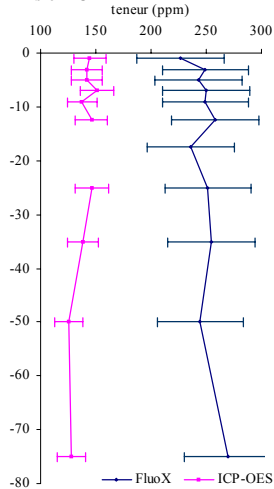
Lisier - Zn



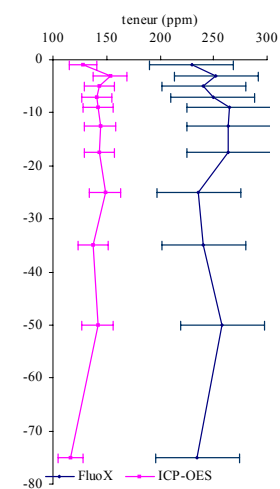
Témoïn - Zn



Lisier - Cr



Témoïn - Cr



ANNEXE XI:

Fond pédogéochimique du site expérimental

Tableaux de résultats (Savagamy, 2002)

Profondeur: 0 - 20 cm

N°	28	31	34	37	40	43	46	49	52	55	58	61	64	67	70	73	76	79	82	85	88	91	94
Echantillon	C3A	C8A	C10A	C16A	C21A	C23A	C30A	C35A	C39A	C46A	C49A	C53A	C58A	C62A	C70A	C71A	C72A	C82A	C83A	C84A	C90A	C93A	C97A
SiO ₂ %	32	19	20	21	20	20	19	19	20	20	17	16	17	17	19	16	18	20	18	17	16	15	18
Fe ₂ O ₃ %	21	23	21	21	21	21	21	21	22	21	21	21	21	23	22	21	22	21	21	20	24	21	22
Al ₂ O ₃ %	28	31	28	28	29	28	31	29	28	27	31	32	32	32	29	33	30	27	29	29	33	30	30
Cu ppm	18	86	88	82	94	91	72	79	94	95	68	54	54	44	70	39	70	65	74	64	35	50	70
Zn ppm	156	247	269	239	260	271	232	240	244	234	210	177	176	221	191	173	199	210	190	183	202	165	198
Ni ppm	101	95	92	94	87	91	84	88	92	88	79	84	89	75	77	78	90	85	87	82	72	81	89

Profondeur: 40 - 60 cm

N°	29	32	35	38	41	44	47	50	53	56	59	62	65	68	71	74	77	80	83	86	89	92	95
Echantillon	C3C	C8C	C10C	C16C	C21C	C23C	C30C	C35C	C39C	C46C	C49C	C53C	C58C	C62C	C70C	C71C	C72C	C82C	C83C	C84C	C90C	C93C	C97C
SiO ₂ %	21	15	21	16	18	16	22	20	18	19	16	15	18	18	17	16	16	21	14	14	17	18	16
Fe ₂ O ₃ %	21	24	23	22	22	21	21	22	22	22	23	22	22	21	22	21	24	23	22	21	22	21	23
Al ₂ O ₃ %	31	35	32	34	34	35	34	32	33	32	33	32	32	30	31	33	32	31	33	33	31	32	33
Cu ppm	40	75	68	47	34	32	46	83	93	91	40	64	62	78	63	37	39	29	51	33	63	46	40
Zn ppm	135	176	271	163	184	160	173	244	248	278	245	212	206	215	205	170	186	177	192	161	191	145	252
Ni ppm	67	73	91	74	85	65	85	91	93	81	79	99	94	97	89	77	79	84	74	68	89	88	...

Profondeur: 80 - 100 cm

N°	30	33	36	39	42	45	48	51	54	57	60	63	66	69	72	75	78	81	84	87	90	93	96
Echantillon	C3E	C8E	C10E	C16E	C21E	C23E	C30E	C35E	C39E	C46E	C49E	C53E	C58E	C62E	C70E	C71E	C72E	C82E	C83E	C84E	C90E	C93E	C97E
SiO ₂ %	18	13	22	14	13	13	20	18	20	17	16	15	16	16	17	15	15	22	14	14	18	18	16
Fe ₂ O ₃ %	24	25	22	23	26	24	20	23	23	23	23	21	21	23	22	22	24	22	22	22	24	22	22
Al ₂ O ₃ %	33	36	29	35	34	35	32	33	32	31	33	34	35	33	33	34	34	32	33	34	32	33	33
Cu ppm	92	88	95	65	52	58	42	41	54	38	27	25	26	26	21	22	31	19	47	33	31	79	26
Zn ppm	140	168	309	149	150	145	174	214	322	212	157	161	156	166	150	149	153	133	180	142	151	151	186
Ni ppm	54	62	102	71	56	55	87	70	69	62	79	74	74	76	69	71	78	103	71	71	70	76	68

Profils de sol lisier-témoin avec fond pédogéochimique

